



TITLE:

エネルギーの高効率回収を目指した有機系廃棄物の新規熱分解法に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

大向, 吉景

CITATION:

大向, 吉景. エネルギーの高効率回収を目指した有機系廃棄物の新規熱分解法に関する研究. 京都大学, 2008, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2008-03-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k13854>

RIGHT:

エネルギーの高効率回収を目指した
有機系廃棄物の新規熱分解法に関する研究

2008 年

大向 吉景

目次

緒論.....	1
1 熱分解処理法.....	2
2 バイオマスの熱分解.....	3
2.1 バイオマスの初期熱分解挙動.....	4
2.2 高効率転換のための各種前処理法.....	5
2.3 バイオマスタールの改質.....	5
3 プラスチックの熱分解.....	7
3.1 プラスチックの熱分解挙動と異種プラスチック混合の影響.....	7
3.2 プラスチックの接触分解.....	8
4 本論文の目的と内容.....	9
文献.....	11
第1章 NaOH 含浸／熱分解法によるタールの生成抑制と固体収率の増加.....	15
1.1 緒言.....	15
1.2 実験.....	16
1.2.1 実験試料.....	16
1.2.2 バイオマスの熱分解.....	17
1.2.3 熱分解チャーの分析.....	18
1.3 結果と考察.....	18
1.3.1 熱分解での生成物収率.....	18
1.3.2 元素組成の温度変化.....	20
1.3.3 熱分解中の OH 基量の変化.....	22
1.3.4 セルロースの結晶構造の変化.....	25
1.3.5 熱分解メカニズムの推定.....	26
1.3.6 NaOH 担持効果の定量評価.....	27
1.4 結言.....	31
文献.....	32

第2章 FeCl ₂ 担持／熱分解法による炭素・鉄資源の同時回収	35
2.1 緒言	35
2.2 実験	36
2.2.1 鉄含浸試料の作製	36
2.2.2 鉄含浸炭素材の作製	36
2.2.3 鉄含浸炭素材の水蒸気、CO ₂ ガス化	37
2.2.4 生成物の分析	38
2.3 結果と考察	38
2.3.1 ILB, ILC の元素分析値の変化	38
2.3.2 ILB および ILC の官能基分析	41
2.3.3 鉄含浸炭素材の熱分解時における鉄形態の変化	44
2.3.4 ILC の水蒸気ガス化挙動の検討	47
2.3.5 ILC のCO ₂ ガス化挙動の検討	52
2.3.6 ILC のその他の利用法	53
2.4 結言	54
文献	56
第3章 混合プラスチック間の相互作用の検討と生成物分布制御の可能性	57
3.1 緒言	57
3.2 実験	58
3.2.1 実験試料	58
3.2.2 回分式高圧反応器を用いた熱分解	58
3.2.3 半回分式常圧反応器を用いた熱分解	60
3.3 結果と考察	60
3.3.1 回分式高圧熱分解	60
(a) 固体残渣収率	61
(b) 生成ガスの分布	62
(c) タールの分子量分布	64

(d) 熱分解機構.....	66
(e) ヒノキとの混合熱分解.....	68
3.3.2 半回分式反応器を用いた各種混合物の熱分解実験.....	69
3.4 結言.....	73
文献.....	74

第4章 バイオマス, プラスチックの二次的気相反応の速度解析とシャフト式熱分解炉の合理的操作法への応用.....75

4.1 緒言.....	75
4.2 実験.....	77
4.2.1 実験試料.....	77
4.2.2 固相の熱分解と揮発成分の高温での熱分解.....	78
4.2.3 プラスチックの迅速熱分解.....	79
4.2.4 二段反応器を用いた短滞留時間での高温熱分解.....	80
4.3 結果と考察.....	80
4.3.1 プラスチックの熱分解で生成する揮発成分の高温熱分解.....	80
4.3.2 プラスチックから生成する揮発成分の水蒸気改質.....	84
4.3.3 バイオマスから生成する揮発成分の高温熱分解.....	88
4.4 バイオマス・プラスチック混合物の熱分解モデルの構築.....	91
4.4.1 反応量論式.....	91
4.4.2 反応速度式.....	93
4.4.3 設計方程式.....	97
4.4.4 反応速度定数の決定.....	99
4.5 シャフト炉への適用.....	102
4.5.1 シャフト炉のシミュレーション条件の決定.....	102
4.5.2 高温供給ガス中のN ₂ 含有量の影響.....	104
4.5.3 入口ガス温度の影響.....	106
4.5.4 水蒸気供給量の影響.....	108
4.5.5 気・固相の接触方式による影響.....	111

4.6 結言.....	112
文献.....	113
第5章 バイオマス・プラスチック混合物の原料及びチャー組成推定法の開発	115
5.1 緒言.....	115
5.2 実験.....	116
5.2.1 実験試料	116
5.2.2 熱分解チャーの回収.....	117
5.2.3 評価用熱分解装置によるガス分析.....	117
5.3 結果および考察.....	118
5.3.1 二段反応器下部温度の決定.....	118
5.3.2 熱分解ガスの評価指標としての可能性の検討.....	121
5.3.3 混合廃棄物中のバイオマス含有量推定法の検討.....	124
5.3.4 混合物中の各物質含有量の推定.....	125
5.3.5 混合廃棄物の元素組成の推測.....	127
5.4 結言.....	129
文献.....	131
総括.....	133
謝辞.....	137
本論文に関する著者の発表論文.....	139

緒論

高度成長期以降，日本経済は大量生産・大量消費を基調に成長を遂げてきた。しかし，その消費スタイルは製造業の発展に寄与したものの，同時に廃棄物の排出量の増大という負の側面を生み出している。一般廃棄物，産業廃棄物はそれぞれ年間 5161 万トン，41,162 万トン排出されている¹⁾。また，最終処分場の残余年数はそれぞれ平成 15 年度末で 13.2 年，6.1 年であり，処分場容量は逼迫していると言わざるを得ない状況である。最終処分場等の廃棄物処理関連施設はいわゆる迷惑施設であり，多くの場合新たな立地は住民の反対が大きく困難である。そのため，廃棄物の最終処分量を抑制して処分場の延命を図るための試みがなされている。その一例として，容器リサイクル法（1995 年施行），家電リサイクル法（1998 年同），自動車リサイクル法（2005 年同）が施行され，ごみの排出量を抑制するとともに再生可能な資源を回収する社会システムを構築するための法整備が行われている。

このように，ごみの組成が均一あるいは分離し易い一部の産業廃棄物および一般廃棄物に関しては，リサイクルが容易であるため再生資源化のマテリアルフローが確立している。それに対して大部分の一般廃棄物の場合には各種バイオマス，プラスチック，不燃物の混合物として各家庭から排出されており，多額の分離コストをかけてまでマテリアルリサイクルを行うには適しておらず，一般廃棄物全体の資源化率は総処理量の 16.8%に過ぎない²⁾。このような混合物を有効利用するために，ごみの燃焼エンタルピーを利用して熱および電力を回収し石油資源の使用量や炭酸ガス排出量の抑制に貢献する，いわゆるごみ発電によるサーマルリサイクルが実施されている。マテリアルリサイクルの不可能な廃棄物でサーマルリサイクルを実施することにより，廃棄物の有効利用率が大きく高まる。しかし，その発電効率は発電方式および規模に大きく依存し，全国のごみ焼却施設の平均発電効率は 11.50%である。より高効率な処理プロセスとして，都市ガスのガスタービン燃焼排熱を利用した蒸気の高温化（スーパーゴミ発電），ごみ固形燃料（RDF）の利用，熱分

解ガス化技術の利用等が検討されている。スーパーゴミ発電、RDF発電では高価な設備やそれに伴うランニングコスト上昇などが課題として存在し、積極的に導入されていない。熱分解ガス化について、次節で詳しく説明する。

1 熱分解処理法

先に述べたように、廃棄物は各種バイオマス、プラスチック、不燃物の混合物である。焼却と比較した場合の廃棄物の熱分解の利点として、以下のような点が挙げられる。廃棄物は組成の変動が大きく、固体燃料として扱うには非常に問題がある。これを熱分解によって生成ガスとチャーに分離することで均質な組成へと変化させ、高効率な運転を達成させることができる。また、熱分解炉内は生成ガスによって還元雰囲気となることから、いくつかの特長がある。まず、混合物中に含まれる金属が還元されるため、金属類のリサイクルに優れている。還元雰囲気であるためダイオキシンの発生が抑制され、比較的クリーンな排ガスが得られる。その他、排ガス量の低減、スラグの安定化・減容化といった利点がある。

熱分解では、焼却処理と異なり後段のガスタービンでの高効率な運転のために出口製品のエネルギーを保証する必要がある。また熱分解で生成するタールは含酸素量が多く、発熱量が小さい。加えて配管あるいは弁類の閉塞、ガスタービンでのトラブルの原因となるため、タール生成量を極力抑制してガスへ分解、もしくはチャーとして固定化することが望ましい。このような理由から熱分解生成物を好ましい組成にシフトさせるために各種の技術開発、研究が行われている。代表的な熱分解ガス化炉として、固定床ガス化炉、循環流動床ガス化炉、噴流床ガス化炉が挙げられる^{3,4)}。以下にその特徴を示す。

- ・固定床ガス化炉：下部に火格子を持ち、最も簡単な構造を持つガス化炉である。固体原料は上部から供給され、生成ガスを取り出す方向によって、アップドラフト方式とダウンドラフト方式に分けられる。アップドラフト方式では気相と固相の熱交換により高い熱効率が得られるものの、揮発成

分の加熱時間が短いことからタール生成量が多いことが問題となる。一方ダウンドラフト方式ではガスの高温での滞留時間が長いことからタールの生成量が低いという利点がある。しかし、高温ガスとして排出されるため冷ガス効率が低い、安定した運転が困難という欠点がある。

- ・循環流動床ガス化炉：砂やアルミナの粒子層に原料を供給し、下側から空気、ガス化剤を供給して流動化させて原料の効率的な加熱、攪拌を行う。初期コストが大きい、灰分などの粒子がガスに同伴して排出される、流動化のために原料を微粉化する必要があり粉砕コストがかかる等の問題がある。
- ・噴流床ガス化炉：まず固体原料を炭化器に供給して炭化处理を行った後、炭化物を再粉砕して噴流床ガス化炉に供給し、空気または酸素で燃焼する。この高温ガスと熱分解生成ガスを混合し、高温の気相でタールを分解させる。出口でのタール収率がほぼ 0 という利点があり、また大規模運転に適しているが、初期コストが大きい。

廃棄物は低密度で広範囲に排出されることから噴流床を用いた大規模運転には適しておらず、その他の方式によって処理されている。廃棄物の熱分解を合理的に行い、エネルギー回収を促進するためには、上に述べた操作法を最大限生かせるように、廃棄物を構成するバイオマス、プラスチック及びその混合物の熱分解挙動についての基礎的検討が不可欠である。この種の研究はこれまで数多くなされてきているので、まず判っている点を明らかにするために既往の研究を整理した。

2 バイオマスの熱分解

バイオマスを熱分解する際にガス、タール、チャーをどのような組成で得るかは、後段の操作を含めたプロセス全体の効率を決定する非常に重要な因子であり、製品を有用なものとするためにはプロセスに応じて生成物をシフトさせ制御する必要がある。エネルギー回収を主目的とすると燃料として用

いることのできるガス，チャー収率の制御が主眼に置かれるが，一方でタールとして有用成分を生成する手法の研究も行われている^{5,6)}．バイオマスを効率的に利用するため，これら熱分解生成物分布を変化させる研究が行われている．

2.1 バイオマスの初期熱分解挙動

バイオマスの熱分解では，初期熱分解によって固体試料中のグリコシド結合の開裂が起こり，続いて気相反応によってガス，タールの二次的気相反応が進行する．そのため，固体収率およびその組成を変化させるには熱分解前の固体試料に前処理を行う必要がある．触媒を担持させることで固体の初期熱分解挙動が変化し，熱分解速度および生成物に影響を与えることが知られており，これまでに多くの研究が報告されている．バイオマス中に含まれるアルカリ，アルカリ土類金属等の灰分も同様の効果を示すため，その影響について報告されている⁷⁻⁹⁾．Raveendranら⁸⁾は，ほとんどのバイオマス種の場合に，灰分除去によりタール収率が増加し，チャー，ガスの収率が減少することを明らかにしている．また，カリウムとリグニン含有量の高いバイオマスの場合には，熱分解挙動が異なることを示している．Wangら¹⁰⁾は， Na_2CO_3 ， NaOH ， NaCl ， Na_2SiO_3 ， TiO_2 ，HZSM-5 の 6 種の無機化合物を担持した場合について，バイオマスの熱分解時の影響を検討している．熱分解挙動およびチャー収率に対するNa化合物の影響は， $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{NaCl}$ の順であり，塩基性度の大きさに一致した．この効果の原因として，Na化合物の触媒作用あるいは含浸時のバイオマスの膨潤効果，もしくはその両方が考えられた¹¹⁾．以上の知見から，バイオマスの熱分解は金属成分の存在によって熱分解速度が大きく変化することが明らかである．しかし，その機構は未だ不明な部分も多く，バイオマスと金属の相互作用をより明確にすることが望まれる．また，この相互作用を積極的に利用した熱分解の可能性を追求することは興味深い．

2.2 高効率転換のための各種前処理法

触媒を担持した場合のバイオマスの初期熱分解について上に述べた。バイオマス中のセルロースは鎖状分子の水素結合による凝集体であり、このようなセルロースの固体構造と反応挙動の間に深い関係があることが、これまでの研究から示唆されている¹²⁻¹⁶⁾。Dobeleら¹⁷⁾は、1–2.5 wt%のリン酸を用いて100°Cで1 h処理したセルロースおよびバイオマスを500°Cで熱分解し、脱水架橋化によりレボグルコサン収率が減少しチャー収率が増加すると報告している。また、250°C以下で水熱処理することにより、バイオマスからヘミセルロースを除去することができる^{18,19)}。以上のことを考え合わせると、バイオマスの初期熱分解を制御する方法として、水素結合の状態を各種前処理によって変化させることで、その後の熱分解挙動を変化させる方法が考えられる。これには、前処理と水素結合状態の関連性、水素結合状態と熱分解速度の関連性を定量的に扱っていく研究を進める必要がある。

2.3 バイオマスタールの改質

バイオマス熱分解時の最大の問題はタールの処理にある。上述したように、既往のバイオマスへの触媒担持、各種前処理では熱分解で生成するタールを熱分解炉内で完全に除去するレベルには至っておらず、生成したタールを改質せざるを得ない。無触媒のクラッキング反応では、一般に熱分解で生成したタールは高温に加熱され、より分子量の小さな炭化水素ガスに分解される²⁰⁾。Bridgewater²¹⁾は流動床炉でのタール分解についてまとめている。サーマルクラッキングはタール減少に効果があるものの、より大きな効果を得るためには滞留時間の増加、空気あるいは酸素による部分酸化等が必要であると述べている。特に、十分なタールの分解には1250°C、滞留時間0.5 sの条件が必要であると報告されている。このように触媒を用いないクラッキングではタールの完全な分解には不十分であることは明らかで、アルカリ金属、非金

属酸化物、金属酸化物等を触媒とした接触改質が主流である。

なかでもアルカリ金属触媒を用いたタール改質については多くの報告がなされている²²⁻²⁵⁾。McKee²⁵⁾はアルカリ金属の炭酸塩、酸化物、水酸化物が触媒ガス化中のタールを効果的に分解すると報告している。Pantら²⁶⁾、Kumarら²⁷⁾はアルミン酸カルシウムおよびKを含浸したアルミン酸カルシウムを用いて固定層でn-ヘプタンを熱分解している。K₂CO₃を含浸したアルミン酸カルシウムを用いた場合に、生成物の選択性には影響を及ぼさないものの、触媒表面へのコーク析出を大幅に低減すると報告している。

ドロマイトは天然鉱物の一種で、MgとCaの炭酸塩を主成分とし、微量のAlおよびFeを含有している。安価であるため、熱分解生成ガス中のタール濃度を減少させる使い捨て触媒として用いられている。Andréら^{28,29)}は流動層でドロマイトを用いて熱分解ガス化を行っており、タール生成量の減少とガス生成量の増加に効果があると述べている。しかし、ドロマイトの有無で炭化水素ガスの濃度に影響はないと報告している。

Zhangら³⁰⁾はドロマイトを充填したガードベッドとNi触媒反応器から構成されるタール改質装置を用いてタールの接触分解について報告している。3つのNi触媒（ICI46-1, Z409, RZ409）が重質タールの分解に対して極めて活性であり、99%以上の分解率を示した。Collら³¹⁾は700–800℃でUGG90-C, ICI46-1の2種のNi触媒を用いてベンゼン、トルエン、ナフタレン、アントラセン、ピレンの各モデル物質の改質を行った。これらのモデル物質の反応性はベンゼン>トルエン>アントラセン>ピレン>ナフタレンの順であった。Ni担持シリカは550℃の低温でタールの接触分解に活性を示すことがZhang³²⁾らによって報告されている。しかし、多量のコークが触媒表面に析出するため、これらの触媒が活性を示す反応時間は短いことも述べられている³²⁻³⁴⁾。また触媒活性の面では、Simellら^{35,36)}は900℃、0.5–20 MPaの条件でアルミナ上のNi担持量を変化させて各種のガス雰囲気下でトルエンの改質を行い、その影響を検討している。これらの触媒のタールおよびアンモニア分解活性における硫黄分の被毒の影響を評価している。現時点でNi触媒は有望なバイオマスタール分解触媒の一つであるが、硫黄、塩素などの触媒被毒の影

響、および重質タールからのコーク析出による失活などが問題として挙げられる。高温でコークを燃焼させれば再生させることができるが、一方でNi触媒の焼結などの問題が生じる。従って、Ni触媒をバイオマスタールの分解に用いる場合には、プロセス上流部にドロマイトのようなガードベッドを設け、重質タールを分解するとともに硫黄分などを捕捉するような工夫が必要である。一方、貴金属触媒を用いた例として、Asadullahら³⁷⁻⁴¹⁾は杉の流動層ガス化実験でRh/CeO₂/M (M = SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂) 触媒を使用し、これらの触媒の中でRh/CeO₂/SiO₂が最も合成ガス、H₂を生成し、同時にタールがほぼ完全に除去できると報告している。

以上のように、接触改質では種々の触媒の開発を中心に研究が鋭意進められているものの、やはり一旦熱分解炉から出てきたタールは不活性な状態になっているため、その分解には限界がある。タールを完全に除去するには、①バイオマスの事前改質により初期熱分解時にタールが出ない工夫をするか、②バイオマス熱分解時に炉内の操作によって重質で不活性なタールが出ない工夫をする方法の開発が必須である。

3 プラスチックの熱分解

3.1 プラスチックの熱分解挙動と異種プラスチック混合の影響

一般廃棄物中のプラスチックの主成分はポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、そして少量のポリ塩化ビニル (PVC) である。これらプラスチックに関して、PE⁴²⁾、PP⁴³⁾、PS⁴⁴⁾、PVC⁴⁵⁾の個々の熱分解反応の機構や反応速度に関して報告されている。PSは熱分解により 600℃で 83%の収率でスチレンをモノマーとして回収することができる⁴⁶⁾が、PE、PPはモノマー生成過程の中間体である第一級ラジカルが水素の分子内転移により第二級ラジカルになってしまうため、モノマー収率は低く、モノマー回収は困難である⁴⁷⁾。

しかしながら一般廃棄物は混合物として排出されるため、廃棄物の熱分解

を制御する際、個々の熱分解反応が互いに影響しないかどうかを検討する必要がある。村田ら⁴⁸⁾は、PE、PP、PSの2種または3種の混合プラスチックを分解流出型の流通式熱分解装置を用いて熱分解を実施し、混合の影響を検討している。分解速度には明らかに混合による影響が存在し、程度の差はあれ、必ず分解温度の高いほうのプラスチックがより低い温度から分解を開始するような影響を受けている。これは、分解しやすいプラスチックが低温で分解した際に生成したラジカルが、高温で分解するプラスチックのラジカル連鎖分解反応の連鎖伝達体となり、より低い温度でも分解が進行するためとしている。Bockhornら⁴⁹⁾はPE、PS、PVCからなる混合物を330、380、440℃でカスケード熱分解することにより、塩化水素、芳香族化合物、脂肪族炭化水素の分離に成功している。

3.2 プラスチックの接触分解

ポリオレフィンの熱分解ではモノマー収率は低く多量のタールが生成するため、生成物としてガスを得たい場合には通常の熱分解は適していない。そこで、触媒を付加した接触分解によってより低分子への分解を促進する手法が検討されている。Vasileら⁵⁰⁾、Onuら⁵¹⁾は、HZSM-5、PZSM-5ゼオライトを充填した固定層触媒反応器を用いて460–480℃でプラスチックの接触分解を行い、これらの触媒を用いることによりガス収率と液体生成物中の芳香族成分が増加することを報告している。また、PZSM-5を用いた場合にはPPから生成するガス成分の89%がC₃成分であると述べている。

このように、プラスチックの熱分解に関しても種々の研究が蓄積されているが、廃棄物を考えた場合、バイオマスも含めた混合物での熱分解挙動に関して、初期熱分解、揮発物の二次的気相反応場それぞれでどのような相互作用があるかなどを上記2つの反応場を意識した系統的な検討が必要である。

4 本論文の目的と内容

前節まで、廃棄物の熱分解ガス化プロセスやバイオマス、プラスチックの熱分解について概観してきたが、バイオマスの初期熱分解における金属成分担持の影響を熱分解速度やチャー収率から述べるものが多いものの、前処理中のバイオマスの固体構造の変化から熱分解挙動との関連性を詳細に述べた研究は少ない。また、熱分解生成タールを接触改質で分解するための触媒の研究がなされているが、完全な分解には複雑なプロセスを必要とするものが多く、初期コスト等の経済性とタール除去性能を両立する手法の確立には至っていない。このような状況から、初期熱分解の操作と気相反応制御の両面を鑑みた廃棄物を高効率に熱分解処理するための体系的技術は確立していないのが現状である。また、廃棄物を対象とする場合にはプロセスの入力の変化は必至であるが、既往の技術である微量分析は適用できない。そのため、熱分解を合理的に実施するには、原料組成等の定量的な情報を得るための簡易な分析技術が不可欠である。

以上の観点から、本研究では、主にバイオマスとプラスチックから構成される廃棄物を有価なエネルギー資源としてとらえ、廃棄物を熱分解処理によって有効利用するための新しい方法に関する基礎研究を実施した。周知のように、廃棄物はその品質が大きく異なるため、処理からエネルギー回収へと技術を進化させるには種々の課題を解決していく必要がある。ここでは熱分解を品質を均質化しエネルギー資源に創生する手段として捉え、発熱量の大きな固体収率の大幅増加、タール生成の極小化することを目指した。一般に、熱分解は固体の共有結合が熱的に開裂する初期熱分解反応と分解生成した揮発分が気相で反応する二次的気相反応からなる。上述の生成物収率を大きく変化するには、初期熱分解反応における固体構造変化を制御するか二次的気相反応での揮発分の分解反応を大きく変化させることが考えられる。そこで、本研究では、これらの観点にたって、(1)バイオマスの事前改質操作によって初期熱分解反応を制御しエネルギー回収という観点から好ましい生成物分布に大きく変化させるための方法と、(2)二次的気相反応条件により生成物分布

を制御するための新しい操作法を確立することを目的とした。

本論文では、上述の目的を達成するために、5章からなる検討を行った。第1～2章では、初期熱分解反応制御法として、各種の金属化合物をバイオマスに担持させバイオマスと金属化合物の相互作用を利用して熱分解固体構造を変えることで固体収率を増加しタール収率を減少させる方法を提案し、その有用性を架橋形成反応の観点から検討した。第3～5章では、主に二次的気相反応の制御という観点で合理的な熱分解操作法を確立するための要素技術について検討した。そして最後に、本論文の内容の総括を行い、今後の展望を述べた。以下に各章での主要な検討項目について述べる。

第1章では、セルロース官能基とNaOHの相互作用によって官能基分解反応を変化させるという発想で、米松およびセルロースにNaOHを担持させて熱分解を行い、その熱分解挙動に与える影響について検討した。熱分解途中のチャーの構造について化学的、物理化学的観点から詳細な検討を行い、バイオマスにNaOHを担持することによって生じる固体構造の変化について検討を行った。また、NaOH担持試料の熱分解で得られるチャー収率とNaOH担持量の関係について、定量的な評価を行い、初期熱分解反応制御の可能性を考察した。

第2章では、製鉄プロセスの表面処理工程で大量に排出される FeCl_2 を用いてバイオマスとFeの相互作用によって、バイオマス熱分解によるエネルギー回収と鉄の還元を同時に進行させる新しい方法を提案した。 FeCl_2 を含浸したバイオマスの熱分解を実施し、熱分解に伴う鉄の形態について検討を行った。実験結果に基づくバイオマス、鉄両者の反応メカニズムの考察から提案した方法の有用性を検証した。さらに、得られた炭素・鉄複合材を用いて水蒸気、 CO_2 ガス化を実施し、固体生成物のエネルギー資源としての評価を行った。

次に、第3章では、廃棄物中の主成分の一つであるプラスチックの熱分解挙動を液相での反応、気相での反応の両面から明らかにするため、高圧の回分式反応器と低圧のガス流通式反応器を用いて各種プラスチックの熱分解を行った。また、混合プラスチックの熱分解を行うことにより、両反応器を用

いた場合のプラスチック間の相互作用を検討した。これらの結果より、組成調整用プラスチックの投入と圧力操作を組み合わせた新しい熱分解法の可能性について検証した。

第4章では、具体的の実機開発が実施されているシャフト型熱分解炉を想定したプロセスでの合理的な操作法について検討した。まず、シャフト炉の特徴的な温度分布を模した二段反応器を新たに考案し、バイオマス、プラスチックからなる試料の熱分解、水蒸気改質を実施し、操作条件が生成物分布に及ぼす影響を詳細に検討した。また、各種混合物の熱分解性生物の二次的気相反応ランピングモデルを構築し、速度解析を行った。そして、得られた反応モデルに簡易な装置モデルを組み合わせて、シャフト炉内の反応シミュレーションを実施した。パイロットプラントで実際に運転しているシャフト炉の条件を適用し、各種条件が生成物分布に及ぼす影響について検討を行った。また、これらの結果から、固体とガスを向流接触させてかつ気相と固相を異なる温度分布で制御するという新しい操作法を提案し、その優位性と生成物分布を制御する操作因子について明らかにした。

一方、合理的な熱分解操作法に関して、必然的に求められるのは、入口の平均的な品質の定量的な値である。しかし、現在用いられている元素分析などの各種分析技術の多くは微量の原料を対象としているため、ある程度の大きさと偏りを持った混合物である廃棄物の分析にそのまま適用するのは難しい。そこで、第5章では混合物のバルク性状を利用して簡便に混合物組成を推測する手法を開発した。LDPE, PP, PSの各種プラスチックと木質バイオマスの混合物を熱分解し、得られる生成ガスから混合物組成を推測する手法を検討した。また、混合物の高位発熱量とCHO図からバイオマスの組成を推測する手法も検討した。

文献

- 1) 環境省 編；循環型社会白書，ぎょうせい，pp.98-99 (2006).

- 2) 環境省総合環境政策局 編；環境統計集，ぎょうせい，p.54 (2006).
- 3) 吉田隆，バイオマスからの気体燃料製造とそのエネルギー利用，株式会社 エヌ・ティー・エス (2007).
- 4) 吉川邦夫，森塚秀人，バイオマス発電の最新技術，シーエムシー出版 (2006).
- 5) Pan, X., N. Gilkes, J. Kadla, K. Pye, S. Saka, D. Gregg, K. Ehara, D. Xie, D. Lam and J. Saddler, *Biotechnol. Bioeng.*, **94**, 851–861 (2006).
- 6) Yoshida K., J. Kusaki, K. Ehara and S. Saka, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **121**, 795–806 (2005).
- 7) Gray, M. R., W. H. Corcoran and G. R. Gavalas, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **24**, 646–651 (1985).
- 8) Raveendran, K., A. Ganesh and K. C. Khilart, *Fuel*, **74**, 1812–1822 (1995).
- 9) Fahmi, R., A. V. Bridgwater, L. I. Darvell, J. M. Jones, N. Yates, S. Thain and I. S. Donnison, *Fuel*, **86**, 1560–1569 (2007).
- 10) Wang, J., M. Zhang, M. Chen, F. Min, S. Zhang, Z. Ren and Y. Yan, *Thermochim. Acta*, **444**, 110–114 (2006).
- 11) Amen-Chen, C., H. Pakdel and C., Roy, *Bioresour. Technol.*, **79**, 277–299 (2001).
- 12) Nishiyama Y., P. Langan and H. Chanzy, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 9074–9082 (2002).
- 13) Hinterstoisser B., M. Akerhoim and L. Salmen, *Carbohydr. Res.*, **334**, 27–37 (2001).
- 14) Wada M., *Macromolecules*, **34**, 3271–3275 (2001).
- 15) Marechal Y. and H. Chanzy, *J. Mol. Structr.*, **523**, 183–196 (2000).
- 16) Hinterstoisser B. and L. Salmen, *Vib. Spectrosc.*, **22**, 111–118 (2000).
- 17) Dobelev G., T. Dizhbite, G. Rossinskaja, G. Telysheva, D. Meier, S. Radtke and O. Faix, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **68–69**, 197–211 (2003).
- 18) Allen S. G., L. C. Kam, A. J. Zemmann and M. J. Antal Jr., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2709–2715 (1996).

- 19) Sasaki M., B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda, T. Adschiri and K. Arai, *J. Supercrit. Fluids*, **13**, 261–268 (1998).
- 20) Colomba D. B., *AIChE J.*, **48**, 2386–2397 (2002).
- 21) Bridgwater A. V., *Fuel*, **74**, 631–653 (1995).
- 22) Hepola J., J. McCarty, G. Krishnan and V. Wong, *Appl. Catal. B*, **20**, 191–203 (1999).
- 23) Iwaki H. and Ye. Shufeng, *Appl. Catal. A*, **270**, 237–243 (2004).
- 24) Jin G., H. Iwaki, N. Arai and K. Kitagawa, *Energy*, **30**, 1192–1203 (2005).
- 25) McKee D. W., *Fuel*, **62**, 170–175 (1983).
- 26) Pant K. K., *Chem. Eng. J.*, **87**, 219–225 (2002).
- 27) Kumar V. A., K. Pant and D. Kunzru, *Appl. Catal. A*, **162**, 193–200 (1997).
- 28) André R. N., F. Pinto, C. Franco, M. Dias, I. Gulyurtlu, M. A. A. Matos and I. Cabrita, *Fuel*, **84**, 1635–1644 (2005).
- 29) Rapagna S., N. Jand and P. U. Foscolo, *Int. J. Hydrogen Energy*, **23**, 551–557 (1998).
- 30) Zhang R., R. C. Brown, A. Suby and K. Cummer, *Energy Convers. Manage.*, **45**, 995–1014 (2004).
- 31) Coll R., J. Salvado, X. Farriol and D. Montane, *Fuel Process. Technol.*, **74**, 19–31 (2001).
- 32) Zhang T. and M. D. Amiridis, *Appl. Catal., A*, **167**, 161–172 (1998).
- 33) Aznar M. P. and J. Corella, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1–10 (1993).
- 34) Baker E. G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1335–1339 (1987).
- 35) Simell P., E. Kurkela, P. Ståhlberg and J. Hepola, *Catal. Today*, **27**, 55–62 (1996).
- 36) Simell P., E. Kurkela, P. Ståhlberg and J. Hepola, VTT symp., **164**, 133–140 (1996).
- 37) Asadullah M., K. Tomishige and K. Fujimoto, *Catal. Commun.*, **2**, 63–68 (2001).
- 38) Asadullah M., K. Tomishige and K. Fujimoto, *Energy Fuels*, **17**, 842–849

- (2003).
- 39) Asadullah M., K. Tomishige and K. Fujimoto, *Appl. Catal. A*, **246**, 103–116 (2003).
- 40) Asadullah M., K. Tomishige and K. Fujimoto, *Biomass Bioenergy*, **26**, 269–279 (2004).
- 41) Asadullah M., K. Tomishige and K. Fujimoto, *Appl. Catal. A*, **267**, 95–102 (2004).
- 42) 村田勝英, 牧野忠彦, 日本化学会誌, 2414–2420 (1973).
- 43) 村田勝英, 牧野忠彦, 日本化学会誌, 192–200 (1975).
- 44) 村田勝英, 牧野忠彦, 日本化学会誌, 1241–1248 (1975).
- 45) R. Knümann and H. Bockhorn, *Combust. Sci. and Tech.*, **101**, 285–299 (1994).
- 46) Lee Y., J. H. Yoon, J. R. Kim and D. W. Park, *Polym. Degrad. Stab.*, **74**, 297–305 (2001).
- 47) Takuma K., Y. Uemichi, M. Sugioka and A. Ayame, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1076–1082 (2001).
- 48) 村田勝英, 秋本実, 日本化学会誌, 774–781 (1979).
- 49) Bockhorn H., J. Hentschel, A. Hornung and U. Hornung, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 3043–3051 (1999).
- 50) Vasile C., H. Pakdel, B. Mihai, P. Onu, H. Darie and S. Ciocâlțeu, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **57**, 287–303 (2001).
- 51) Onu P., C. Vasile, S. Ciocâlțeu, E. Iojoiu and H. Darie, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **49**, 145–153 (1999).

第1章 NaOH 含浸／熱分解法によるタールの生成抑制と固体収率の増加

1.1 緒言

現在、バイオマスのエネルギー転換プロセスとしてさまざまな技術が存在するが、その中でも熱分解が簡便さと熱効率の高さの点から有力な手法と認識されている^{1,2)}。しかし、熱分解プロセスでは液状成分であるタールが多量に生成して配管の閉塞やガスタービンでのトラブルの原因となるため、これらを解決する技術の開発が行われている。タール収率を低減する手法には大きく分けて二つあり、一つは熱分解の後段で水蒸気改質等によりタールを分解するもの³⁾、もう一つは前処理によりタール生成自体を抑制するものである^{4,5)}。バイオマスの構成成分はセルロース、ヘミセルロース、リグニンからなる。セルロースは 350℃前後で熱分解し多量のタールを生成するため、それまでの低温でタールの生成しにくい構造に変化させることができればタールの生成を抑制することができる。

さて、熱分解を行う際にバイオマスに無機物を担持させることによって熱分解挙動が変化することが知られている。これはバイオマス中に元来含まれる灰分についても同様であり、灰分除去による熱分解挙動への影響についてこれまで多くの研究がなされている⁶⁻⁸⁾。Raveendranら⁷⁾は、ほとんどのバイオマス種の場合に、灰分除去によりタール収率が増加し、チャー、ガスの収率が減少することを明らかにしている。また、カリウムとリグニン含有量の高いバイオマスの場合には、熱分解挙動が異なることも示している。一方、Wangら⁹⁾は積極的に無機物を添加して熱分解が変化するかどうかを検討している。彼らは、 Na_2CO_3 、 NaOH 、 NaCl 、 Na_2SiO_3 、 TiO_2 、HZSM-5 の 6 種の無機化合物を担持したバイオマスの熱分解に及ぼす影響の程度を検討している。種々検討の結果、熱分解挙動に対するNa化合物の影響は、 $\text{NaOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{NaCl}$ の順であり、塩基性度の大きさに一致することを見出してい

る。この効果の原因として、Na化合物の触媒作用あるいは含浸時のバイオマスの膨潤効果、もしくはその両方が考えられると推定している¹⁰⁾。しかしながら、Naがどのようにバイオマスの固体構造に変化を及ぼすかは明らかでない。

以上の先行研究の結果と簡便性から判断して、バイオマスの熱分解時にタールの発生を抑制する事前改質操作として NaOH を添加する熱分解が有効であると考えられる。そこで、本章では NaOH を担持させてペイマツの熱分解を行い、その熱分解挙動を詳細に検討した。まず、NaOH のタール発生抑制効果を明らかにしたのち、熱分解中の各温度でのチャーを作製して化学的、物理化学的観点から種々の分析を行い、NaOH がセルロース中に存在する OH 基に及ぼす影響を検討した。これらの結果から NaOH 混合バイオマスの熱分解機構を推定し、タール抑制との因果関係を考察した。また、熱分解中の架橋構造変化を定量的に把握するために、セルロースの熱分解挙動に対する NaOH の担持量の影響を検討し、低温での架橋の進行を表現するパラメーターを導入し、高温でのチャー収率の関係について定量的な評価を行った。

1.2 実験

1.2.1 実験試料

本章では、熱分解試料としてペイマツと濾紙セルロースを用いた。表 1.1 に各試料の元素組成を示す。試料は 500 μm 以下に粉碎し、70°Cで一昼夜真

表 1.1 バイオマス試料の元素分析値

Sample	Ultimate analysis (wt%, d.a.f.)			Ash (wt%, d.b.)
	C	H	O(diff.)	
Douglas fir	47.8	5.5	46.7	0.3
Cellulose	42.9	5.9	51.2	0.0

空乾燥したものを使用した。乾燥状態での混合試料中の Na イオン量が 8.3 wt%となるように NaOH をバイオマス試料に加えて適量の純水で湿らせ、混合することで NaOH 担持試料を作製した。担持試料は再度 70℃で一昼夜真空乾燥し、次の熱分解実験に使用した。

1.2.2 バイオマスの熱分解

試料の熱分解に伴う重量変化は熱天秤（島津製作所；TGA-50）を用いて測定した。実験の方法を以下に示す。約 4 mgの試料をセルに載せ、 0.83 ml s^{-1} の窒素雰囲気下において、昇温速度 20 K min^{-1} で 110℃まで加熱した。110℃で 30 min保持した後、再び昇温速度 20 K min^{-1} で 600℃まで加熱した。

熱天秤を用いた熱分解では微少量の試料を扱うため、熱分解生成物の分析を行うのは容易ではない。そこで、図 1.1 に示す石英製管型反応器（内径 10.7 mm）を用いて熱天秤の場合と同様に熱分解を行い、分析用試料を作製した。50 mgの試料をセラミックボートに載せ、 0.83 ml s^{-1} の窒素を流通させた。20

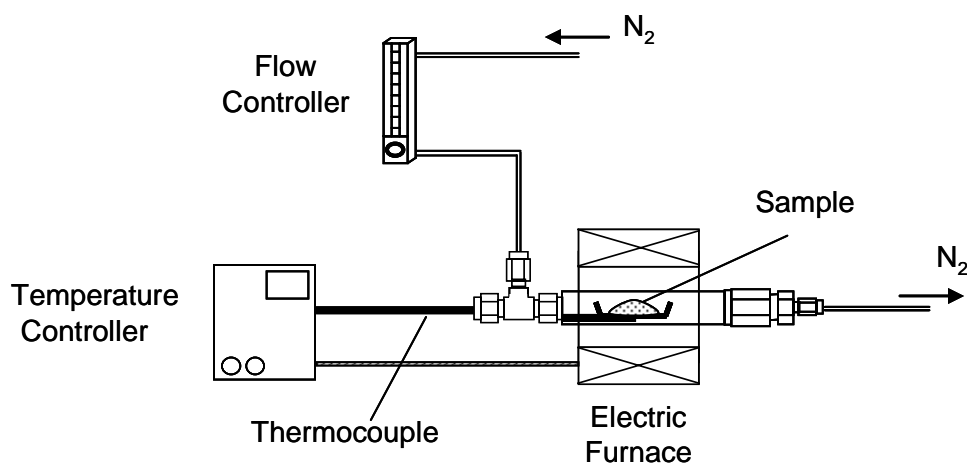


図 1.1 石英製管型反応器の概略

K min⁻¹で目的温度まで昇温し、10 min保持することでその温度での熱分解を完了させた。熱分解生成ガスは、反応器出口に設けられたターレットラップでターレットを捕集したのち、全量テドラーバッグに捕集し、Porapak TypeQ, Molecular Sieve 5Aカラムを用いてガスクロマトグラフ(島津製作所;GC-14A)により同定・定量を行った。実験は同条件で少なくとも3回繰り返して行い、データの再現性を確認した。

1.2.3 熱分解チャーの分析

管型反応器の熱分解で得られた固体残渣について、試料 1 mgを2回ずつ元素分析計 (Costech instruments ; ECS4010) を用いて元素分析を行った。残渣中の官能基構造をフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR, JEOL ; JIL-SPX60) を用いて波数 400–4000 cm⁻¹の範囲で拡散反射法により分析を行った。雰囲気中の水の影響を除くためN₂を 50 ml (STP)・min⁻¹で供給し、試料ステージを110℃に保持した。まずバックグラウンド測定を行い、その後試料約 0.5 gを平坦になるように載せて測定を行った。また、セルロースの結晶性を試料 0.5 gのX線回折(XRD, 島津製作所 ; XD-610)(Cu-K α 線(0.154051nm), 加速電圧 30 kV, 電流 30 mA)で得られるスペクトルから解析を行った。

1.3 結果と考察

1.3.1 熱分解での生成物収率

最初に、ターレット生成の抑制に対する NaOH 担持の効果を検討した。石英製管型反応器を用いて未処理ペイマツと NaOH 担持試料を 500℃で熱分解し、得られた生成物分布を図 1.2 に示す。縦軸の収率は添加した NaOH を取り除いたバイオマスの無水無灰基準で示している。図中で、HCG は炭素数 5 以下の炭化水素ガスを示す。図から明らかのように、NaOH を担持することで、

タール収率は 36.2%からほぼ 0%に激減した。実際、NaOH 担持試料の熱分解終了時、管型反応器の様子を観察したが、反応器内壁にタールの付着が見られなかったことからこの事実が確認された。このように、タールを発生しないという驚くべき結果を得たが、その理由を考察するために他の収率変化を比較した。チャー収率は NaOH を担持させることで 19.3%から 31.8%に増加し、未処理試料の収率の 1.6 倍となった。また、NaOH を担持した場合に H₂O収率が大きく増加している。CO収率は 3.0%から 5.8%に、CO₂収率は 5.0%から 16.8%に増加しており、明らかに 600℃までの分解過程が異なっていることがわかる。このように、NaOH の添加によって、バイオマスはタールとして分解、揮発する代わりに低分子ガスと高分子チャーに二極分化していることが明らかになった。これまで、バイオマス転換プロセスではタールの生成が配管やガスタービンなどの下流側で大きな問題となっており、タールがほとんど発生しないという結果は非常に魅力的なものであると判断できる。また、NaOH担持試料はN₂雰囲気下のみならず、空气中で加熱しても 600℃以下では燃焼することなく高いチャー収率を示すことが確認された。このことから、空気から分離したN₂を準備することなく空気だけで熱分解を行

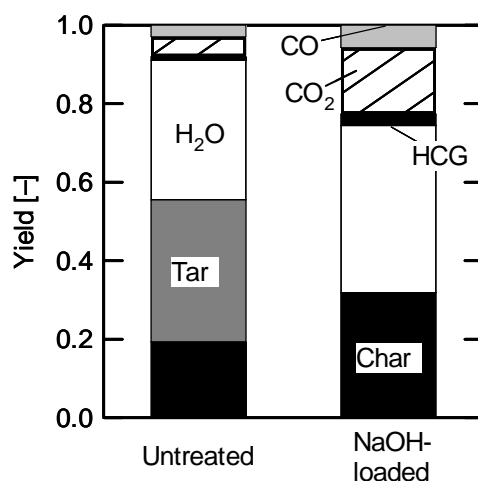


図 1.2 未処理バイオマス、NaOH 担持試料を 500℃で熱分解した際の生成物分布

ってチャーを製造することが可能であり、安価なプロセスを構築できる可能性を持つ。タール発生を抑制する熱分解法を確立するには、添加した NaOH によってチャーを製造することが可能であり、安価なプロセスを構築できる可能性がバイオマスを加熱していく中でどのような作用を及ぼしているかを明らかにすることが重要である。そこで、次節で化学、物理化学的観点から NaOH がバイオマスの熱分解に及ぼす影響を詳細に検討した。

1.3.2 元素組成の温度変化

まず、固体の物性変化として NaOH 担持試料の熱分解温度に伴う元素組成の変化を未処理試料のそれと比較した。熱分解過程での変化の様子を明らかにするために、各温度でチャーを調製しその元素分析を実施した。表 1.2 にこのように測定した各試料の元素分析値を各熱分解温度での固体収率とともに示す。未処理のバイオマスの熱分解では 200℃までは収率、元素分析値に変化はなく反応が起こっていないことを示している。そして 200～300℃の間で熱分解が開始し、300℃で残存するチャーの炭素含有率が 69.0%、400℃で残存するチャーの炭素含有率が 78.2%と炭素リッチな固体と変化していった。500℃でほぼ熱分解が終了している。一方、NaOH を添加した試料ではその挙動が大きく異なっている。まず、200℃の低温ですでに分解を起こしており、固体中の炭素含有率 59.9 wt%と炭素リッチな構造に変化している。未処理試料では 200℃では反応していないことから、NaOH の添加によって 200℃という低温でもバイオマスの熱分解を誘発する相互作用が生じていることがわかった。一方、Na 添加バイオマスを 400℃で熱分解したあとの残存チャーの炭素含有量は 75.1%と未処理試料の同温度でのそれとほぼ同じであった。このことは、400℃まで加熱されるとほぼ一定となることを意味しており、Na 添加はチャー収率に影響を及ぼすものの生成した高温チャーは元素組成としては同質のものになることがわかった。

このように、NaOH 添加で 200～400℃の間での熱分解に差が生じていることがわかったが、さらに詳細に検討するために各温度での収率を乗じて原料

表 1.2 熱分解に伴うバイオマス試料のチャー収率および元素分析値の変化

	Temp. (°C)	Solid yield (-)	Ultimate analysis (wt% d.a.f.)			
			C	H	O(diff.)	N
Douglas fir	raw	—	47.8	5.5	46.7	0.0
	150	1.00	49.3	6.0	43.8	0.9
	200	0.98	49.6	5.8	44.6	0.0
	300	0.64	69.0	4.6	26.4	0.0
	400	0.20	76.0	3.5	19.3	1.3
	500	0.17	78.2	3.2	17.8	0.8
NaOH-loaded	raw	—	47.8	5.5	46.7	0.0
	150	0.97	50.2	6.0	43.7	0.2
	200	0.82	59.9	5.8	33.6	0.8
	300	0.50	69.5	5.0	25.5	0.0
	400	0.41	75.1	3.7	20.3	0.9
	500	0.36	79.0	2.4	17.3	1.4

バイオマスあたりの元素重量百分率に換算して比較検討した。その計算結果を図 1.3 に示す。先に各熱分解温度でのチャー基準の炭素含有量では 200°C, 300°C で両者の値は大きく異なったが、原料バイオマス基準で比較すると、NaOH を添加した場合に炭素量に変化はなく専ら水素と酸素が減少していることがわかる。すなわち、NaOH 添加バイオマスでは、200~300°C の加熱で水素と酸素が脱離して炭素含有率が増加した固体へと変化しているということを示している。その量は表 1.2 の収率のデータからわかるように、4.5% に達しており、主熱分解が起こる前の低温で大きく固体構造に変化が生じていることが明らかになった。この水素と酸素の減少から、低温域での分解は主に脱水反応であろうと推測される。

一方、Na 添加バイオマスの熱分解では、300°C 以上での炭素減少が小さいことも特徴的な現象であることは 400°C 以上で NaOH 添加試料のチャー収率が未処理試料のものよりも大きくなっていることと関係しており、NaOH 添加バイオマスでは 300°C に加熱された時点で分解しにくい不活性な構造に変化して、続く 350°C からのタール発生温度域で分解が進行せずにタールの生成が大幅に抑制されたことが示唆された。

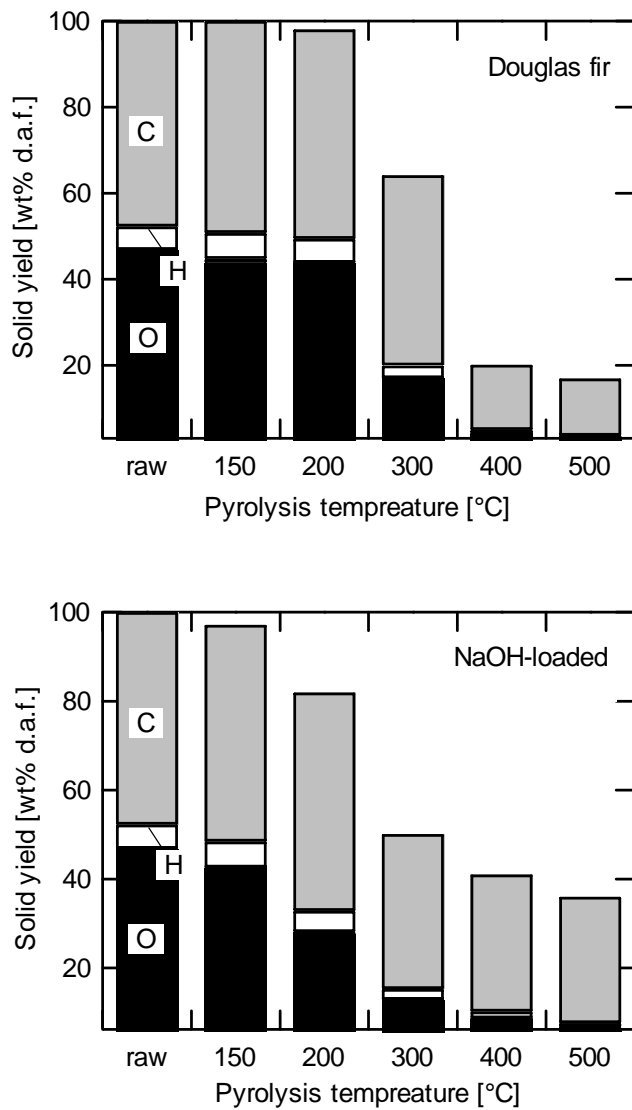


図 1.3 熱分解に伴うベイマツおよび NaOH 担持ベイマツ中の各元素含有量の変化 (d.a.f.)

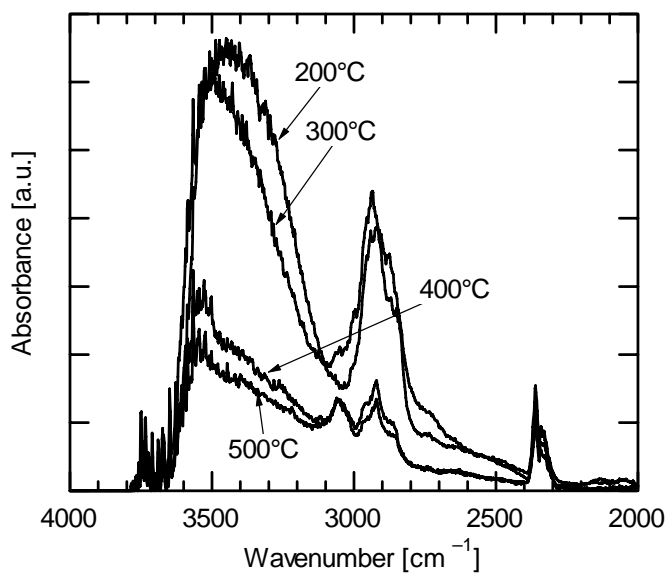
1.3.3 熱分解中の OH 基量の変化

NaOH担持試料中の官能基の熱分解挙動を検討するため、FT-IRを用いて各

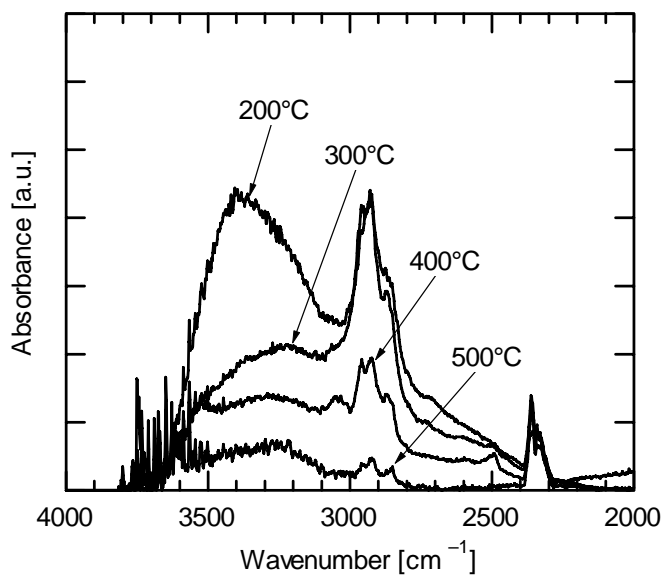
温度で作製したチャーの官能基分析を行った．未処理試料，NaOH担持試料を熱分解した際のFT-IRスペクトルの変化を図 1.4 に示す．O-H伸縮振動に相当するバンドは $2400\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ に見られる．ここで，このバンドはさまざまな形態の水素結合の吸収スペクトルの和を示しており，水素結合量は正確にはピーク分割によって決定される． $2400\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯は次のような 10 個の吸収帯（7 つのOH伸縮振動と 3 つのCH伸縮振動）で構成されている．

3640 cm^{-1} ;	freeのOH
3530 cm^{-1} ;	OH- π 結合
3400 cm^{-1} ;	n個の会合 ($n > 3$)
3280 cm^{-1} ;	OH-ether結合
3150 cm^{-1} ;	環状に強く結合したOHの四量体
2940 cm^{-1} ;	OH-N（酸・塩基結合）
2640 cm^{-1} ;	COOHの二量体
3050 cm^{-1} ;	芳香族炭素
$2993, 2920\text{ cm}^{-1}$;	脂肪族炭素

これら O-H 伸縮振動のスペクトルは水素結合性が高いほど低波数側に現れる．図 1.4-(a)より，未処理試料の場合には $300\text{--}400^\circ\text{C}$ で官能基の分解が著しく進行していることがわかる．それに対して NaOH 担持試料の場合には， 200°C から OH 基量が減少しており，高温で処理するに従ってさらに多くが分解していることがわかる．また，O-H 伸縮振動に相当するバンドの形にも違いがある．未処理試料の場合には高波数側のピークが残存しながら低波数側のピークが減少している．この結果は，すなわち近接した水素結合性の高い OH 基が優先的に分解しており，フリーな OH 基の分解された割合が相対的に小さいことを示している．また $300\text{--}400^\circ\text{C}$ でタールが多量に生成することを考えると，脱水架橋化による OH 基の分解だけでなく，タール中の官能基として固体残渣から脱離する OH 基も相当量あると考えられる．



(a) Untreated char



(b) NaOH-loaded

図 1.4 バイマツおよび NaOH 担持バイマツから各温度で作製した
熱分解チャーの FT-IR スペクトル

これに対して NaOH 担持試料を熱分解した場合には、図 1.4-(b)に示すように水素結合強度に関わらず OH 基量が減少している。また、先に示したようにこのときタールはほとんど生成せず、水が大量に生成している。これらの結果は、NaOH とセルロース中の官能基の相互作用によってセルロースの結晶構造がゆがむことで OH 基間距離が変化し、近接している OH 基同士の脱水架橋化だけでなく水素結合強度の低かった OH 基の架橋化も促進していることを示唆している。300℃までの低温では水素結合が弱い（水素結合距離のある）官能基同士から脱水反応が起こることは難しいので、NaOH の担持により 200–300℃で官能基間の距離が減少する、もしくは NaOH そのものが脱水を促進するという形で脱水架橋化が促進されたものと考えられる。一般に、セルロースは結晶構造を持ち、結晶性の高い場合は 300–400℃でグリコシド結合が一気に開裂してタールを発生することが知られている。上に述べた結果を考慮すると、Na 化合物とバイオマスの官能基との相互作用によって低温でセルロースの結晶構造が歪み、その後の熱分解反応に影響を及ぼしていると推測される。

1.3.4 セルロースの結晶構造の変化

セルロースは分子内および分子間で水素結合を形成しているため、結晶性高分子を構成している。前節での推測を検証するため、低温での熱分解におけるセルロース結晶構造の変化について回折パターンから検討を行った。セルロースの結晶性について詳しく検討するため、ベイマツよりもセルロース含有量大きい濾紙セルロースを用いて同様に担持試料を作成し、結晶構造の変化を観察した。所定温度で熱分解した後、3 M HCl 溶液を用いて Na を除去した試料の構造についても同様に検討した。観測された回折パターンを図 1.5 に示す。200℃で ash 除去の有無に関わらず NaOH 担持チャーの結晶性が低下した。200℃では担持試料の脱水架橋化が進行するため、結晶性の低下はそれに起因すると考えられる。この結果より、NaOH を担持することにより低温で結晶構造が歪み脱水架橋化が促進されていることが示唆された。

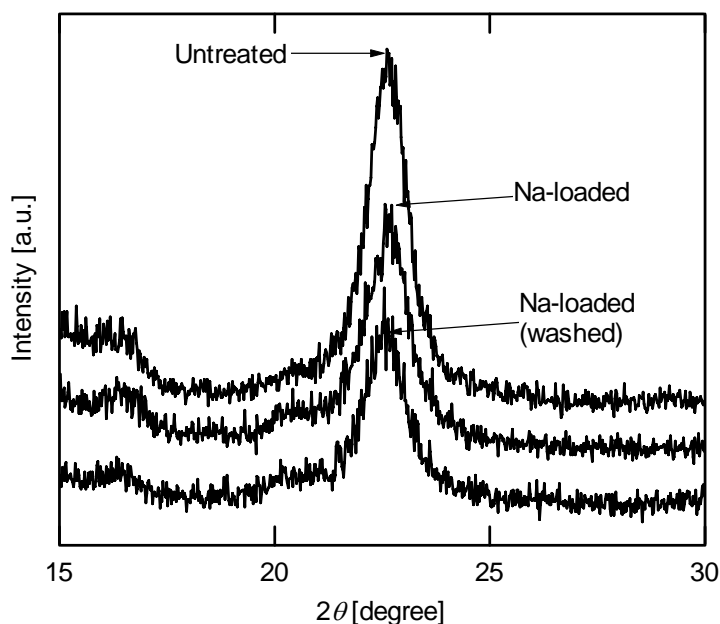


図 1.5 セルロースの 200℃での未処理, NaOH 担持, 加熱後灰分を洗浄した NaOH 担持の各チャーの XRD スペクトル

1.3.5 熱分解メカニズムの推定

これまでの検討から, NaOHは熱分解中のタール生成を抑制し高温での固体残渣を高収率で与える効果的な化合物の一つであるといえる. 検討結果に基づいて, NaOHの有無によって熱分解機構がどのように異なるかの推定を行った. 図 1.6 に両者の熱分解機構を示す. 未処理試料の場合, バイオマス中のセルロースは低温でわずかに結晶構造が緩和され, 一部で脱水架橋化が進行する. しかし, 大部分は 350℃以上でグリコシド結合が開裂することによって単量体あるいは 2 量体程度の分子がタールとして揮発する. 一方で NaOHを添加した場合には, Naイオンとセルロース中のOH基の相互作用によって低温で結晶構造を歪めることになる. この歪みによってセルロース中の

OH基間距離が短縮されることになり、比較的低温で脱水架橋化が進行する。また、構造の歪みだけでなく、NaOHの水に対する親和性の高さも脱水反応に寄与している可能性がある。すなわち、NaOHがセルロース中のOH基近傍に存在することで、OH基から水分子を抜き取る力が発生して脱水反応を促進していると考えられる。このように低温で架橋化されたモノマーはグリコシド開裂によるタール生成が抑制されるため、固体収率が向上する結果となる。これはNaOH担持試料の熱分解において H_2O を多く生成することにも符合する。

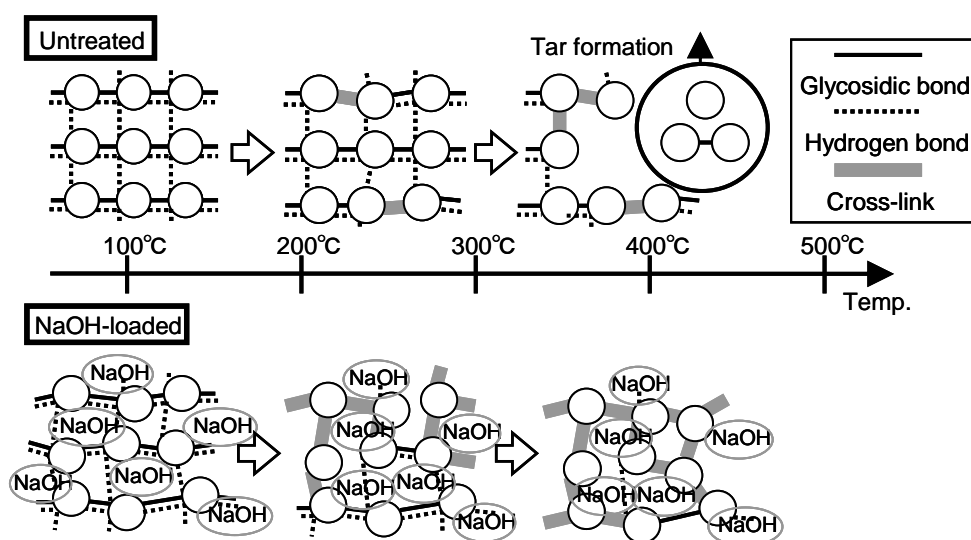


図 1.6 未処理および NaOH 担持バイオマスの熱分解機構

1.3.6 NaOH 担持効果の定量評価

前節まで NaOH がバイオマスの熱分解挙動に及ぼす影響を化学、物理化学的観点から検討し、低温での脱水・架橋形成反応が支配的な因子であることを定性的に明らかにしてきた。次に、NaOH 担持の効果を定量的に評価する

ため、構造の簡単な濾紙セルロースを用いて NaOH 添加量を変えた試料の熱分解を行い、脱水架橋の程度を定量的に追跡する実験を行った。このとき、混合物の乾燥重量に対して Na イオン重量を 0.5–8.3%の間で変化させた。図 1.7 に示すように、0.5%の Na 担持により 500°Cでのチャー収率が 9%から 20%に増加した。図より Na 担持量に対応して熱分解開始温度が低温側へシフトしていることがわかる。300°Cでの分解率を比較すると、未処理試料ではほとんど分解していないのに対して、0.5wt%という少量の Na の添加でも分解率が 11.8%となっており、4.6%添加では約 60%が分解している。一方、高温でのチャー収率を比較すると、Na 添加に伴い収率が増加、Na4.6%で 500°Cのチャー収率は 28.1%と未処理試料の 8%と比較して 3 倍以上の収率となっている。このように、Na の添加はセルロースの熱分解挙動に大きく影響を及ぼすことが明らかになったが、その効果には限界があり Na5%以上では最終チャー収率にほとんど差が見られなかった。今、4.6%の Na を担持した場合の

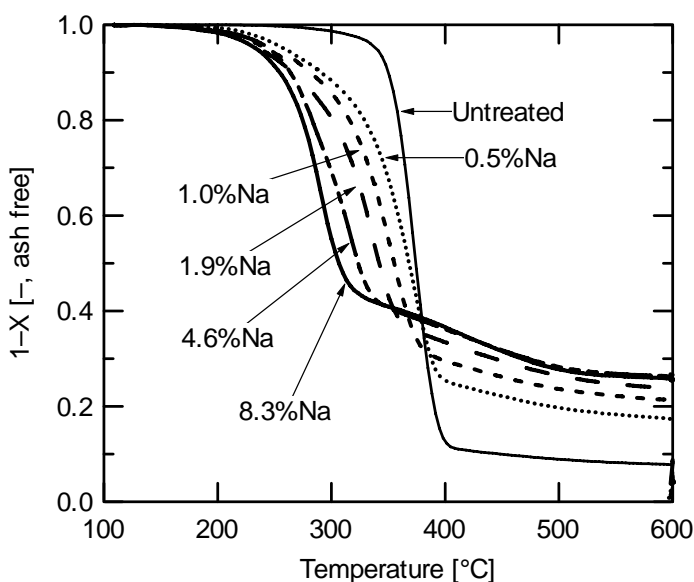


図 1.7 NaOH 担持セルロースの熱分解挙動

Na 量とセルロース官能基量との関係を計算すると、セルロースモノマー1 mol あたり 0.35 mol の Na 元素が存在している、すなわちセルロースモノマー3 個に 1 個の割合で NaOH が存在しているだけで十分であることを示している。

以上のことから、低温での重量減少度と高温でのチャー収率が密接に関係していることが示唆された。すなわち、NaOHの存在下では低温で熱分解前駆体に架橋構造が形成されることによって高温でチャー収率が向上していることから、両者の間に相関があると考えられる。そこで、前駆体の架橋構造が進行している度合いとして架橋度 X_C を導入した。セルロースの持つ全てのOH基が2組で1分子の H_2O を生成するとして、その進行度を前駆体架橋度と定義する。したがって架橋度 X_C は

$$X_C = \frac{\text{The number of cross-linking}}{N_{OH} \times 0.5} \quad (1.1)$$

のように定義される。しかし、前駆体中の架橋数を正確に測定するのは困難なので、低温での前駆体からの H_2O 生成量から算出する。200℃以上の温度ではタール等の分解が進行してしまうため、TGAを用いて200℃で1 h保持したものを熱分解前駆体とし、その重量減少が全て H_2O の生成によるものと仮定した。セルロースモノマーの分子量は162 g mol⁻¹であり、それぞれ3個のOH基を持つ。架橋度が1の時、すなわちOH基が全量架橋化された時、モノマー1個の持つ3個のOH基から1.5分子の H_2O が生成し、 $18 \times 1.5 / 162 = 0.167$ すなわち 16.7%の重量減少が起きることになる。したがってTGAを用いて200℃保持後の重量減少率を測定し、以下のようにそれを16.7%で除することによって200℃での前駆体架橋度 X_C を算出した。

$$X_C = \frac{\text{The weight reduction of the intermediate}}{16.7 \text{ wt}\%} \quad (1.2)$$

図 1.8 に前駆体架橋度 X_C とNaOH担持量の関係を示す。ただしNa担持量は添加したNa元素と熱分解前セルロースの持つ全OH基量のモル比として示

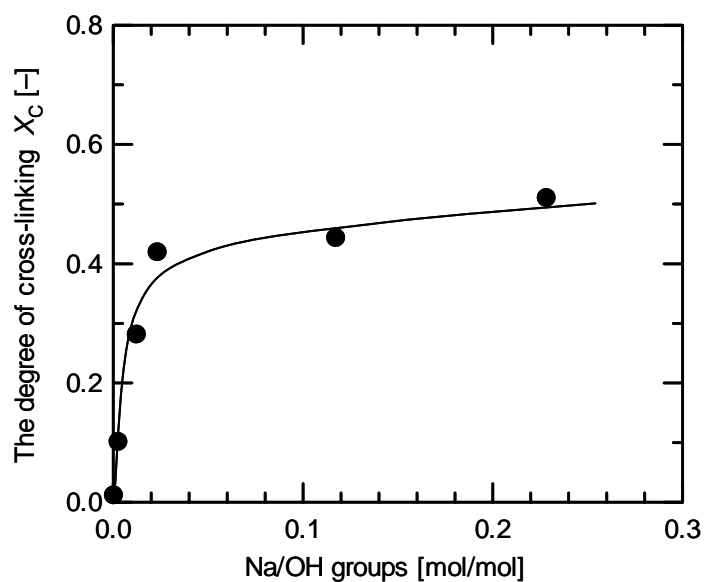


図 1.8 NaOH 担持量が前駆体架橋度に及ぼす影響

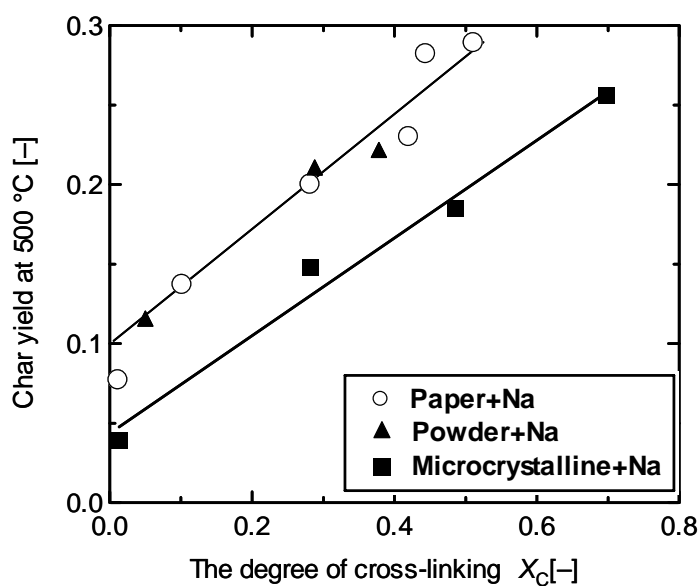


図 1.9 前駆体架橋度と 500°Cでのチャー収率の関係（濾紙セルロース，粉末セルロース，微結晶セルロース）

している．Na 担持量が増加するにしたがって，前駆体架橋度が増加する傾向が見られ，Na 担持量と 200℃での脱水量が密接に関係していることがうかがえる．Na が少量の範囲で架橋度の増加が著しく，Na/OH 基比 0.02 で架橋度が 0.4 に達したが，それ以上では架橋度の増加は緩やかになった．このことから，Na 担持量がある程度以上ではそれ以上の脱水促進効果が得られないことがわかる．

このように NaOH 担持量と前駆体架橋度の関係を明らかにし，次に架橋度と 500℃におけるチャー収率の関係を検討した．図 1.9 に示すように，前駆体架橋度の増加にともない，濾紙セルロースの 500℃チャー収率は単調に増加した．このことから，チャー収率増加のメカニズムは脱水架橋化に支配されることが示唆される．さらにほぼ線形の関係が得られたことから，架橋量の増加が直接的にチャー収率に影響を及ぼしていることが示唆される．また粉末セルロース，微結晶セルロースについても同様の検討を行った結果，図 1.9 に示すようにどちらも 200℃での架橋度と線形の関係を示した．しかし，粉末セルロースのプロットは濾紙セルロースの結果にほぼ一致したのに対して，微結晶セルロースの場合には同じ架橋度でもチャー収率が小さい結果となった．3 種のセルロースの結晶度は濾紙＞微結晶＞粉末の順である．また，濾紙，粉末，微結晶セルロースの平均重合度はそれぞれ 5000 以上，2000–3000，200–300 であり，微結晶セルロースのみ重合度が極めて小さい．このことから，低いチャー収率は重合度の小ささに由来すると考えられる．

以上のことからセルロースの熱分解後のチャー収率は，各セルロースの平均分子量，結晶構造などの物理的特性と，低温で進行する脱水架橋化の量によって決定されることが示唆される．

1.4 結言

本章では，NaOH とバイオマス中の OH 基の相互作用により初期熱分解反応での生成物分布を制御するという着眼のもと，NaOH をバイオマスに担持

させて熱分解し、その挙動に及ぼす影響について詳細に検討を行った。500℃での熱分解収率、および各温度で調製したチャーのキャラクタリゼーションを行った。NaOH 担持ベイマツを熱分解した場合には、タール生成がほぼ完全に抑制され、同時にチャー収率が未処理試料の 1.6 倍に増加することが示された。その機構として、200℃の低温で NaOH とバイオマス中の OH 基の相互作用により脱水架橋化が進行しており、固体残渣中の構造が不活性なものに変化し、高温でタール生成が抑制されることによってチャー収率が増加したものと考えられる。

この結果に基づいて、低温での脱水量から計算される固体残渣中の架橋度を導入し、各種セルロースを用いて NaOH 担持試料の熱分解における 200℃での架橋度と 500℃でのチャー収率の関係を求めた。その結果、セルロースの平均重合度によって差はあるものの、架橋度と 500℃でのチャー収率との間に線形の関係が見られた。以上より、NaOH とバイオマス上の官能基との相互作用により低温で固体構造を不活性なものに転換し、バイオマスを効率的に利用できる可能性が示された。

文献

- 1) Bridgwater, A. V.; “Principles and Practice of Biomass Fast Pyrolysis Processes for Liquids,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **51**, 3–22 (1999).
- 2) Acikgoz, C., O. Onay and O. M. Kockar; “Fast Pyrolysis of Linseed: Product Yields and Compositions,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **71**, 417–429 (2004).
- 3) Nordgreen, T., T. Liliedahl and K. Sjöström; “Metallic Iron as a Tar Breakdown Catalyst Related to Atmospheric, Fluidised Bed Gasification of Biomass,” *Fuel*, **85**, 689–694 (2006).
- 4) Piskorz, J., D. S. Radlein, D. S. Scott and S. Czernik; “Pretreatment of Wood and Cellulose for Production of Sugars by Fast Pyrolysis,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **16**, 127–142 (1989).
- 5) Das, P., A. Ganesh and P. wangikar; “Influence of Pretreatment for Deashing

- of Sugarcane Bagasse on Pyrolysis Products,” *Bioimass Bioenergy*, **27**, 445–457 (2004).
- 6) Gray, M. R., W. H. Corcoran and G. R. Gavalas, “Pyrolysis of a Wood-Derived Material. Effects of Moisture and Ash Content,” *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* **24**, 646–651 (1985).
- 7) Raveendran, K., A. Ganesh and K. C. Khilart; “Influence of Mineral Matter on Biomass Pyrolysis Characteristics,” *Fuel*, **74**, 1812–1822 (1995).
- 8) Fahmi, R., A. V. Bridgwater, L. I. Darvell, J. M. Jones, N. Yates, S. Thain and I. S. Donnison; “The Effect of Alkali Metals on Combustion and Pyrolysis of *Lolium* and *Festuca* Grasses, Switchgrass and Willow,” *Fuel*, **86**, 1560–1569 (2007).
- 9) Wang, J., M. Zhang, M. Chen, F. Min, S. Zhang, Z. Ren and Y. Yan; “Catalytic Effects of Six Inorganic Compounds on Pyrolysis of Three Kinds of Biomass,” *Thermochim. Acta*, **444**, 110–114 (2006).
- 10) Amen-Chen, C., H. Pakdel and C., Roy; “Production of Monomeric Phenols by Thermochemical Conversion of Biomass: a Review,” *Bioresour. Technol.*, **79**, 277–299 (2001).

第2章 FeCl_2 担持／熱分解法による炭素・鉄資源の同時回収

2.1 緒言

第1章でバイオマスに NaOH を混合することでバイオマス初期熱分解を大きく変化させタール発生的大幅抑制，チャー収率の増加をもたらすことが明らかになった．このように，バイオマスの官能基と金属酸化物との相互作用を積極的に利用する方法がチャー収率向上の熱分解法として有望であることが示されたので，第2章では，この考え方を実際のプロセスへ適用する可能性について検討した．

炭素系チャーを必要とする代表的な産業として製鉄業があげられる．現在，高炉をもたない製鉄所も増加しているが，今後は，さらに鉄のリサイクルなどに対応したプロセス開発も重要となってくる．高炉を持たない製鉄においては，転炉へ鉄源を投入する必要がある，これには鉄を溶解するための高温エネルギーを得るための炭素源が必要である．一方，製鉄所においては表面処理プロセスから大量の FeCl_2 が排出され，その処理を合理化することが求められている．このような背景の中で，我々は，第1章で得られた結果を発展させてバイオマスを Fe イオン共存下で熱分解することで，炭素収率を向上させかつ炭素による鉄の還元も同時に行えるのではないかという発想に至った．

そこで，本章では，この発想の有効性を調べるために，製鉄プロセスの表面処理工程で大量に排出される FeCl_2 を用いて バイオマスと Fe の相互作用によって，バイオマス熱分解によるエネルギー回収と鉄の還元を同時に進行させる新しい方法について種々の検討を行った．具体的には， FeCl_2 を含浸したバイオマスの熱分解を実施し，熱分解に伴う鉄の形態について検討を行った．実験結果に基づくバイオマス，鉄両者の反応メカニズムの考察から提案した方法の有用性を検証した．さらに，得られた炭素・鉄複合材を用いて水

蒸気，CO₂ガス化を実施し，固体生成物のエネルギー資源としての評価を行った．

2.2 実験

2.2.1 鉄含浸試料の作製

バイオマス試料としてヒノキを用いた．実験に先立ってヒノキを 210–500 μm に微粉砕，ふるい分けし，110°Cで 24 h真空乾燥した．鉄化合物水溶液としてFeCl₂，FeCl₃，Fe(NO₃)₃を 0.3–3.0 Mで調製し，鉄含浸試料（Iron-Loaded Biomass；以下ILBと略す）の作製に用いた．ヒノキ 1 gに対して鉄化合物水溶液 20 mLの割合で加え，室温で 2 hかく拌を行った．実験条件を変え，70°Cの温浴中で 2 hかく拌，またヒノキ 1 gに対して鉄化合物水溶液 12 mLでILBを作製した．その後ILBを含む溶液を吸引ろ過し，分離したILBを 110°Cで 24 h真空乾燥した．FeCl₂，FeCl₃，Fe(NO₃)₃によって作製した試料をそれぞれILB–Cl₂，ILB–Cl₃，ILB–NOと略記する．

2.2.2 鉄含浸炭素材の作製

上に述べた方法で作製したILBを 900°Cで熱分解を行い，熱分解残渣として鉄含浸炭素材（Iron-Loaded Carbonaceous Material；以下ILC）を作製した．反応器の概略を図 2.1 に示す．反応管は内径 10.7 mm，長さ 140 mmのSUS316製である．上下にシリカウールを詰めることで試料 1 gを反応器の中央に充填し，20 K $\cdot\text{min}^{-1}$ で 900°Cまで昇温して熱分解を行った．雰囲気ガスとしてN₂を反応器底部から 300 mL (STP) $\cdot\text{min}^{-1}$ で供給した．最終温度で 30 min保持した後，固体残渣をILCとして回収した．3 MのFeCl₂水溶液を用いて 900°Cで作製した鉄含浸炭素材をILC–Cl₂–3M–900 と略記する．

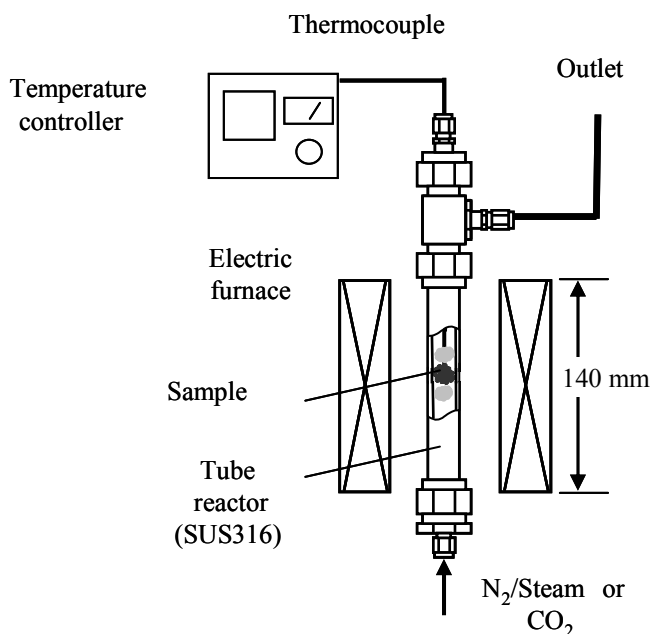


図 2.1 熱分解・ガス化装置の概略

2.2.3 鉄含浸炭素材の水蒸気， CO_2 ガス化

大気圧下で熱天秤（島津製作所；TGA-50）を用い，ILC-900 の水蒸気および CO_2 ガス化を行った．ILC約 4 mgを N_2 雰囲気下でガス化温度 800–900°Cに昇温し，30 min保持した．水蒸気ガス化の場合にはその後雰囲気ガスを 50 mL (STP)・min⁻¹の 15%スチーム/ N_2 に切り替え，また CO_2 ガス化の場合には 50 mL (STP)・min⁻¹の 100% CO_2 に切り替え，ガス化を開始した．熱天秤を用いたガス化では固体試料の分析に必要な量の試料を作製できないので，別途図 2.1 の反応器を用いて水蒸気， CO_2 ガス化を行った．実験条件はTGAを用いたガス化と同様である．

2.2.4 生成物の分析

元素分析計 (ECS4010 ; Costech Instruments) を用いてバイオマス試料, ILB, ILCの元素分析値を測定した. まず, 元素分析計を用いて約 1 mgの試料の元素分析を 3 回ずつ行い, 試料中のC, H, N量を定量した. 次に, TGAを用いて 800°Cで約 4 mgの試料を燃焼し, 灰分から試料中のFe量を定量した. なお, 燃焼後の残渣はXRDより Fe_2O_3 であることを確認している. Clは蛍光X線分析装置 (リガク ; Primini) を用いてFeとClの存在比から定量した. これらの結果を用いて, Oは差分により決定した. ILC中の鉄の形態はTGAを用いて作成した試料約 4 mgのX線回折(XRD, 島津製作所 ; XD-610)(Cu-K α 線(0.154051nm), 加速電圧 30 kV, 電流 30 mA)で得られるスペクトルから解析を行った. また, フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR, JEOL ; JIL-SPX60) を用いて, ATR法によりILB中の官能基の変化を測定した. 試料約 2 mgを一回反射水平アクセサリのフラットプレートにセットして 1.9 MPaで加圧して試料を押し固め, 波数 400–4000 cm^{-1} の範囲で分析を行った.

2.3 結果と考察

2.3.1 ILB, ILC の元素分析値の変化

まず, ヒノキに鉄化合物を含浸させた ILB とそれを熱分解した炭素材 ILC中の元素分析値について検討を行った. ヒノキと様々な条件で作製した ILBの元素分析値を表 2.1 に示す. ILB-Cl2 中の Cl は Cl/Fe のモル比 1.41–1.69 で存在した. それに対して, ILB-NO 中には N は微量しか存在しなかった.

表 2.1 の元素分析値から, 鉄化合物種, 水溶液濃度, 含浸温度, バイオマス/水溶液比, 鉄化合物濃度の各条件による影響を検討した. 3.0 Mの各溶液を用いて鉄を含浸させたILBのうち, ILB-NOが最も多く鉄を含有していた. FeCl_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を用いて含浸させた結果, 高い濃度の溶液を用いるほど鉄含浸量が増加し, 3 M溶液の場合にそれぞれ 17.8, 20.3 wt%のFeイオンが含浸さ

れた．なお， FeCl_2 を用いた場合にはFeの含浸量が増加するにしたがってClイオン含浸量も増加したが， $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の場合にはN含浸量は非常に小さいという結果が得られた．これは， $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の含浸挙動が $(\text{NO}_3)_3^{3+}$ イオンを介さない形で進行していることを示唆している．また，高い濃度の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液を用いるほどILB-NO試料中のO/Cが増加しており，この結果は含浸処理中にバイオマスが溶液によって酸化されたことを示している．バイオマス 1 g に対して含浸溶液の量を 20 mL から 12 mL に変更した場合にFe含浸量が 17.8 wt% から 13.7 wt% に減少したのに対して，含浸温度の影響はほぼ無視できる値であった．これらの結果は，廃鉄と廃酸のリサイクルという観点から見ると好ましいものであるといえる．たとえば，製鉄プロセスでは表面処理工程で塩酸を使用しており， FeCl_3 を溶解した廃酸が大量に排出されている．この廃酸にリサイクル目的で鉄スクラップを溶解させることで，塩酸濃度に応じて FeCl_3 溶液の濃度が高くなる．さらに鉄スクラップを加えると，廃酸中の Fe^{3+} イオンが還元され，また鉄が Fe^{2+} イオンとして溶解することで，より濃度の高い FeCl_2 溶液が調製される． FeCl_2 は上記の理由を含めより多くの鉄を含浸させる溶液として FeCl_3 よりも適しているので，ここからの分析ではILB-Cl3については除外し，ILB-Cl2，ILB-NOについてのみ検討を行った．

ヒノキと各ILBを 800℃で熱分解した際の各試料の元素分析値の変化を表 2.2 に示す．有機成分基準の各ILCの炭素含有率は，ILC-Cl2-3M-800 で 97.4%，ILC-NO-3M-800 で 95.5%とヒノキの熱分解チャーと同等の高い値を示した．しかし，熱分解前試料を基準とした炭素残存率で比較すると，ILC-Cl2-3M-800，ILC-NO-3M-800，ヒノキチャーの場合にそれぞれ 86.1，49.7，24.5%となり，含浸試料の場合に高い炭素残存率となった．2種類の溶液を含浸させた場合にいずれも高いFe含浸量を示したが，炭素残存率では特に FeCl_2 を用いた場合に非常に高い結果となり，炭素資源の回収という視点に立つと好ましい結果であるといえる．以上より，バイオマスへの鉄の含浸は，表 2.1 に示した範囲では常温で 3.0 M FeCl_2 溶液を用いてILB-Cl2-3Mを作製するのが最も望ましい結果が得られることがわかった．また，試料中のFe/Cの比率を鉄水溶液の種類および濃度によって幅広く変化させることができお

り，試料を利用するプロセスの要求にしたがって組成を調整することが可能である．

表 2.1 各種鉄含浸試料（ILB）の元素分析値

	Ultimate analysis, wt% (db)					
	C	H	O (diff.)	N	Fe	Cl
Japanese cypress	51.2	5.8	43.0	0.0	N.D. ^a	N.D. ^a
ILB-Cl2-3M of 20 ml/g	33.3	3.5	27.4	0.1	17.8	18.1
ILB-Cl2-1M of 20 ml/g	46.7	5.4	40.0	0.0	3.8	4.1
ILB-Cl2-0.3M of 20 ml/g	49.8	5.7	41.5	0.0	1.5	1.5
ILB-Cl2-3M of 12 ml/g	37.7	4.1	29.9	0.1	13.7	14.6
ILB-Cl2-3M of 20 ml/g at 70°C	32.4	3.7	32.6	0.1	16.5	14.7
ILB-Cl3-3M of 20 ml/g	29.6	3.3	37.5	0.0	13.2	16.5
ILB-NO-3M of 20 ml/g	26.2	2.9	49.3	1.4	20.3	N.D. ^a
ILB-NO-0.3M of 20 ml/g	44.5	5.0	49.4	0.4	0.7	N.D. ^a

^anot determined

表 2.2 各種鉄含浸試料（ILB-3M）を 800°Cで熱分解した際の
元素分析値の変化

	Ultimate analysis, wt% (db)					
	C	H	O (diff.)	N	Fe	Cl
Japanese cypress	51.2	5.8	43.0	0.0	N.D. ^a	N.D. ^a
Japanese cypress pyrolyzed at 800°C	94.9	1.1	3.8	0.2	N.D. ^a	N.D. ^a
ILB-Cl2-3M of 20 ml/g	33.3	3.5	27.4	0.1	17.8	18.1
ILC-Cl2-3M-800 of 20 ml/g	60.8	0.4	1.1	0.1	37.7	0.0
ILB-NO-3M of 20 ml/g	26.2	2.9	49.3	1.4	20.3	N.D. ^a
ILC-NO-3M-800 of 20 ml/g	40.0	0.5	0.4	1.0	58.1	N.D. ^a

^anot determined

2.3.2 ILB および ILC の官能基分析

以上より、ILBおよびILC中の各元素分析値について検討を行い、その傾向を明らかにした。次に、各ILC中での鉄の含浸形態とその機構を検討するため、FT-IRを用いてILB、ILC中の官能基分析を行った。図 2.2 にバイオマス、 FeCl_2 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 各試薬、3 Mの各試薬で作製した各鉄含浸試料および各鉄含浸炭素材のFT-IRスペクトルを示す。まず FeCl_2 試薬とILB-Cl2-3Mのスペクトルに着目すると、両方のスペクトルで見られた 1600 cm^{-1} と $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ のバンドはどちらも $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の水和水に起因するものである。この結果より、ILB-Cl2 中の Fe^{2+} イオンはそのままの形態でバイオマス中に含浸していることが示唆される。

一方で ILC-Cl2 の場合には、図 2.2-(f)に示すように ILC-Cl2-3M-400 中に水和水によるバンドと $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ のO-H伸縮振動に相当するバンドのどちらも見られなかった。また、ILC-Cl2-3M 中の Cl 含有量は図 2.3-(b)に示すようにわずかに減少した。これらの結果より、ILB の熱分解中に脱塩素と脱水架橋化が同時に進行していることが示唆される。Matsuzawa¹⁾はセルロースの熱分解におけるポリ塩化ビニル (PVC) の添加効果について報告しており、PVC からの HCl の脱離によってセルロースのチャー収率が増加することを明らかにしている。通常セルロースの熱分解では $320\text{--}400^\circ\text{C}$ で脱水、脱 CO、脱炭酸、脱アルデヒドの各反応が進行するが、PVC から生成する HCl によってセルロースからの低温での脱水架橋化が促進され、チャー収率が増加するとしている。FeCl₂もバイオマスの熱分解に対してHClドナーとして同様の効果を持っているものと考えられる。ILB-Cl2 の熱分解中にCl⁻がバイオマス上のH⁺イオンを抜き取り、HClが生成する。HCl分子は上述の架橋化促進効果を持つため、低温で架橋構造が形成されるものと考えられる。ここで述べたCl⁻の効果に加えて、前章で述べたようなバイオマス上の官能基と金属化合物間の相互作用による架橋化の促進効果も存在するため、炭素残存率が非常に大きくなったものと考えられる。また、脱離したCl⁻イオンはHClとして脱離するため、水を用いて回収することにより鉄を含有した廃酸から

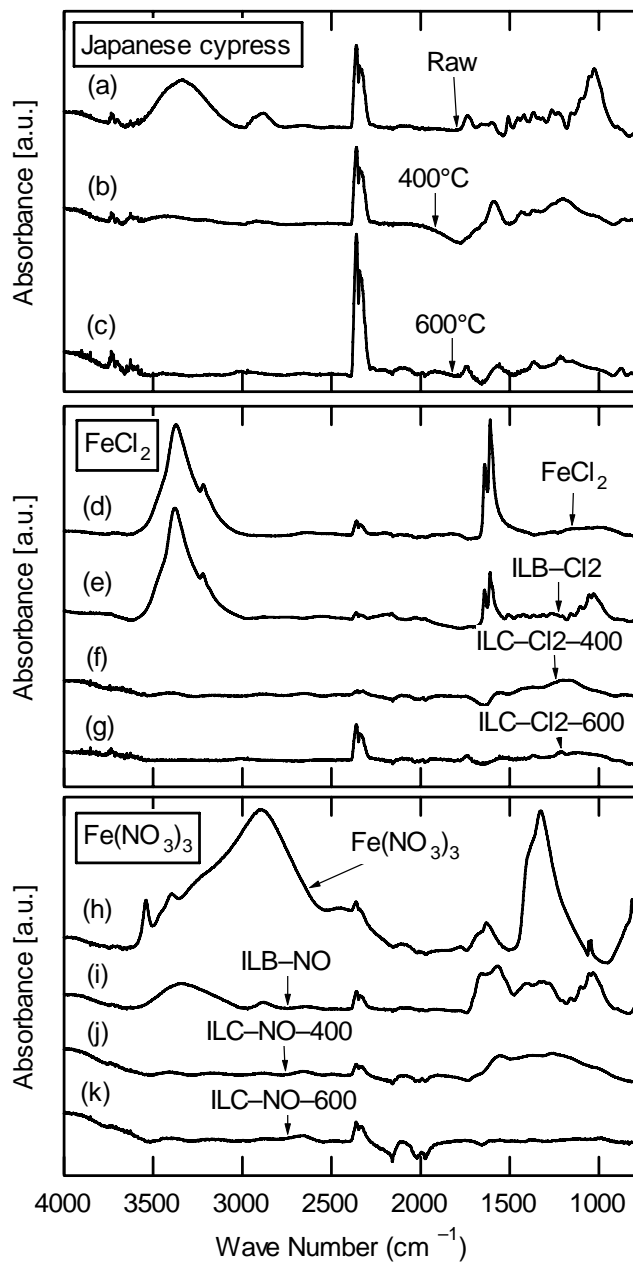


図 2.2 バイオマス，鉄含浸試料，鉄含浸炭素材を各温度で熱分解した際の FT-IR スペクトルの変化：(a) ヒノキ試料，(b) 400°C チャー，(c) 600°C チャー，(d) FeCl_2 試薬，(e) ILB-Cl2，(f) ILC-Cl2-3M-400，(g) ILC-Cl2-3M-600，(h) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 試薬，(i) ILB-NO，(j) ILC-NO-3M-400，(k) ILC-NO-3M-600.

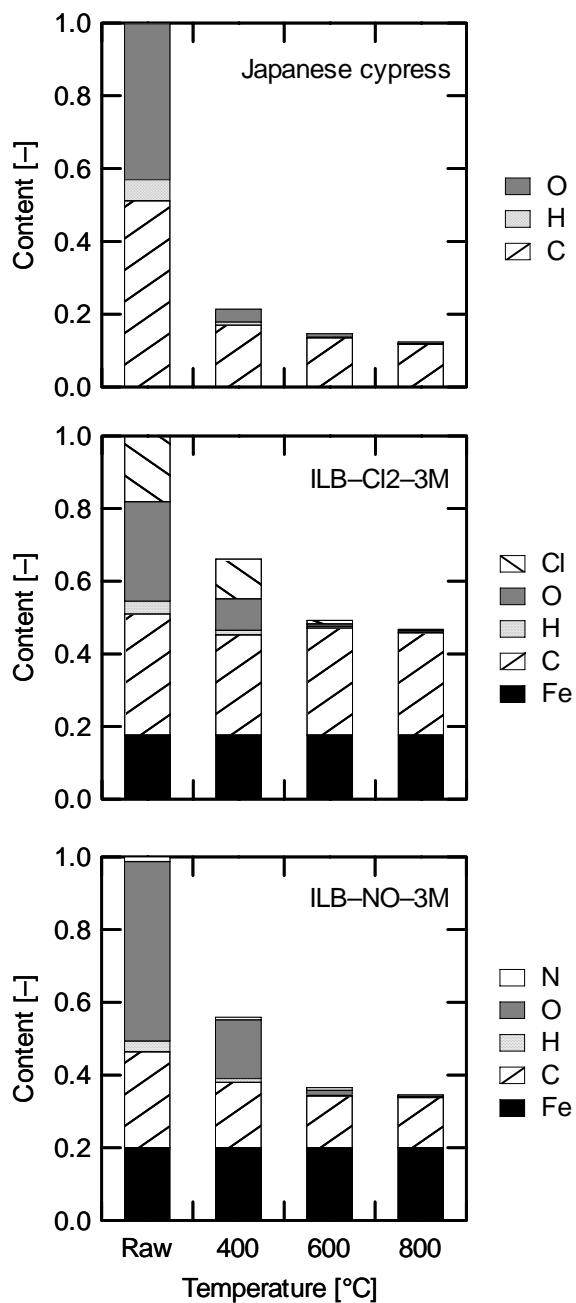


図 2.3 ヒノキおよび鉄含浸試料の熱分解温度が元素組成に及ぼす影響

HCl を再生できる可能性が示された。

これに対してILB-NOの場合には、図 2.2-(i)に示すように 1300 cm^{-1} に存在する NO_3^- イオンに固有のバンドは観測されなかった。また、ILB-Cl2 の場合には水和水のO-H伸縮振動に相当する大きなバンドのために見られなかったが、ILB-NOでは図 2.2-(a)に示すバイオマス中のOH基のO-H伸縮振動に相当するバンドが見られた。Yamashitaら²⁾は、石炭の場合に $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ は石炭表面の含酸素官能基と $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 中の水和水の置換によって担持されていると報告している。バイオマスに $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を含浸させる場合にも、同様にバイオマス上の含酸素官能基と水和水の置換によって担持されるものと考えられる。なお、ILC-NO-3M-400 のFT-IRスペクトルにはO-H伸縮振動に相当するバンドは見られなかった。

2.3.3 鉄含浸炭素材の熱分解時における鉄形態の変化

以上、ILBおよびILC中の鉄の含浸形態について官能基分析の観点から検討を行った。しかし、バイオマス中の無機化合物の評価を行う上でその化合物形態について議論することが不可欠である。そこで、各ILBの熱分解によりILCを作製する際の鉄の形態変化を検討するため、XRDにより試料の測定を行った。ILC-Cl2-3Mの回折パターンを図 2.4-(a)-(c)に示す。400℃で熱分解した場合には Fe_3O_4 のピークのみが見られ、600、800℃で熱分解した場合に、還元鉄のシャープなピークと Fe_3O_4 の小さなピークが測定された。これらの回折パターンは、ILB中の鉄化合物の多くが400–600℃という低温で還元されたことを示している。元素分析から求められたILC中のO元素がすべて Fe_3O_4 として存在してバイオマスの官能基としては存在しないと仮定した場合、ILC-Cl2-3M-800中の鉄化合物全体に占める Fe_3O_4 として存在するFeの割合は最大で10%である。また、図 2.4-(d)-(f)より高い濃度の FeCl_2 溶液を用いてILC-Cl2-600を作製するほど、試料中のFeおよび Fe_3O_4 がより結晶化されていることがわかる。表 2.3 はXRDパターンの半値幅とScherrerの式を用いて各試料中の金属粒子の結晶径を計算したものである。この結果より、試料の作製

に用いた FeCl_2 溶液の濃度が高いほど結晶径が大きくなっており、凝集が起きていることがわかる。

次に、ILC-Cl2中の鉄の酸化状態とその推測される機構について検討を行う。図2.3に示したように、ILC-Cl2中で FeCl_2 由来のFe元素は 400°C までCl元素とともに存在している。 $400\text{--}600^\circ\text{C}$ でHClとして脱離するときにはバイオマスの官能基から電子の遷移が起こり、試料中の鉄が還元される。また、バイオマスの熱分解によっても還元雰囲気となるため、これらの効果により通常の鉄還元プロセスよりも非常に低い温度で還元されたものと考えられる。

一方、図2.4-(g)-(i)に示すILC-NO-800のXRDパターンからわかるように、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を用いて作製した試料の場合にはFeと Fe_3C のピークが見られ、 1000°C ではほぼFeのピークのみとなった。同じ温度で比較すると、ILC-NO中の鉄化合物の結晶径はILC-Cl2中のものよりも小さい結晶径が得られることがわかった。石炭に $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を含浸させて同様に熱分解した場合の主な鉄化合物は Fe_3C である^{2,3)}。石炭の場合と同様に、ILB-NO中の鉄は $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ としてイオン交換によってバイオマス中の含酸素官能基と結合しているものと推測される。しかし、石炭の場合と異なり、 Fe_3C も生成したものの還元鉄がより結晶化されていた。この違いは、バイオマス中のセルロースが石炭に比べて高活性であり、 400°C 付近で急速に熱分解して多量のCO、 H_2O 、低分子量タールを生成することに関連があると考えられる。バイオマスの熱分解により石炭の場合よりも強い還元雰囲気となるため、鉄の還元という観点から考えるとバイオマスは石炭よりも適した原料であるといえることができる。

このように、バイオマスに含浸した鉄の形態は、ILB中の鉄化合物が熱分解時に進行する反応の結果として説明される。以上の結果より、製鉄プロセスで熱源としての炭素とともに既存のプロセスよりも著しく低い温度で還元鉄を製造することにより省エネルギー化を実現する可能性が示された。

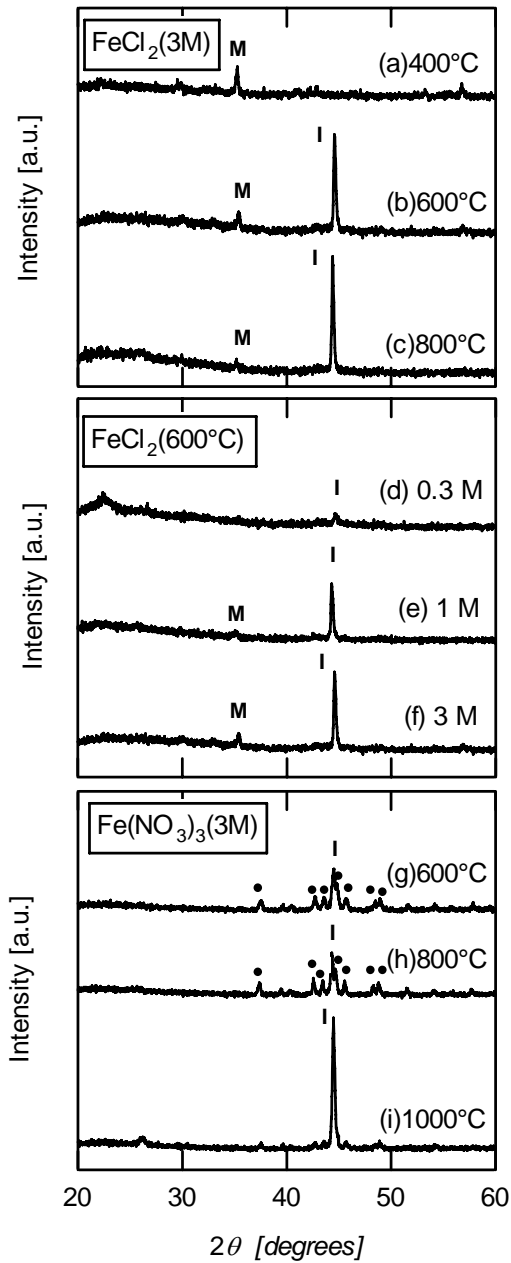


図 2.4 鉄含浸炭素材の熱分解温度がXRDパターンに及ぼす影響：(a) ILC-Cl2-3M-400，(b) ILC-Cl2-3M-600，(c) ILC-Cl2-3M-800，(d) ILC-Cl2-0.3M-600，(e) ILC-Cl2-1M-600，(f) ILC-Cl2-3M-600，(g) ILC-NO-3M-600，(h) ILC-NO-3M-800，(i) ILC-NO-3M-1000. “I”：金属Fe，“M”：Fe₃O₄，“•”：Fe₃C.

表 2.3 各条件で作成された鉄含浸炭素材中の鉄化合物の結晶径

sample	Fe	Fe_3O_4 [nm]	Fe_3C
ILC-Cl2-3M-400	N.D. ^a	29	N.D. ^a
ILC-Cl2-3M-600	38	33	N.D. ^a
ILC-Cl2-3M-800	42	45	N.D. ^a
ILC-Cl2-1M-600	36	20	N.D. ^a
ILC-Cl2-0.3M-600	28	N.D. ^a	N.D. ^a
ILC-NO-3M-600	26	N.D. ^a	22
ILC-NO-3M-800	32	N.D. ^a	31
ILC-NO-3M-1000	34	N.D. ^a	31

^anot detectable

2.3.4 ILC の水蒸気ガス化挙動の検討

これまでの検討により，ILC-Cl2 は主にFeとCから構成され，600℃で鉄化合物を還元することを明らかにした．ILCの主要な目的は転炉に還元鉄と熱源としての炭素を供給することであるが，鉄は石炭ガス化時に触媒作用を示す^{2,4,5)}ことから，作製したILCも炭素のガス化に対して同様の触媒作用を持つものと推測される．そこで本節ではILCの水蒸気ガス化を実施し，その挙動について検討を行った．

図 2.5 に TGA を用いて ILC-Cl2-3M-900 を 800，850，900℃で水蒸気ガス化を行ったときの重量変化を示す．110℃での鉄化合物を含めた ILC の重量を 1.0 と定義した．雰囲気ガスを N_2 から 15%スチーム/ N_2 に切り替えると，ガス化の進行に伴って急速に重量が減少し，続いて重量が増加した．その後，900℃では触媒ガス化で不活性であった未反応有機成分のガス化が進行し，再び重量が減少した．ガス化完了時に残渣中に含まれる鉄の形態は，XRD パターンにより Fe_3O_4 であることが確認された．900℃でガス化が終了した後の残渣は有機成分を含まず Fe_3O_4 のみであり，ガス化前の試料は主に還元状態の鉄であることを考慮すると，ガス化中に一時的に見られる重量増加は鉄の

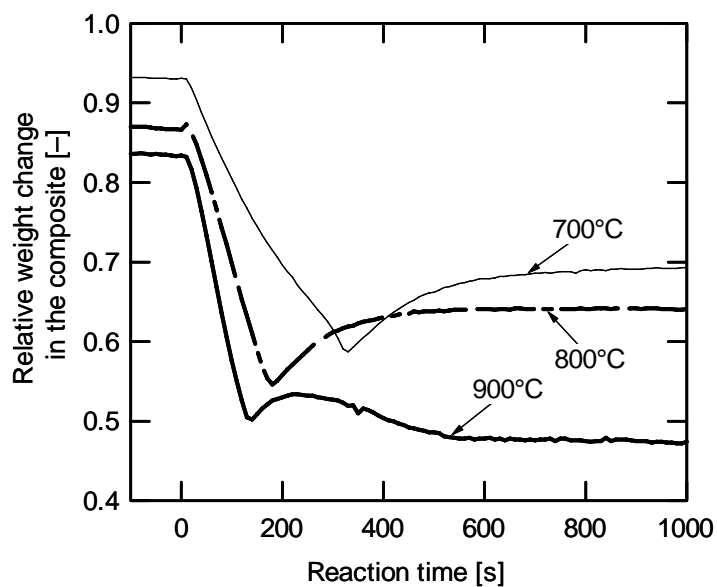


図 2.5 ILC-CI2-3M-900 の各温度での水蒸気ガス化挙動.
(110°C重量基準)

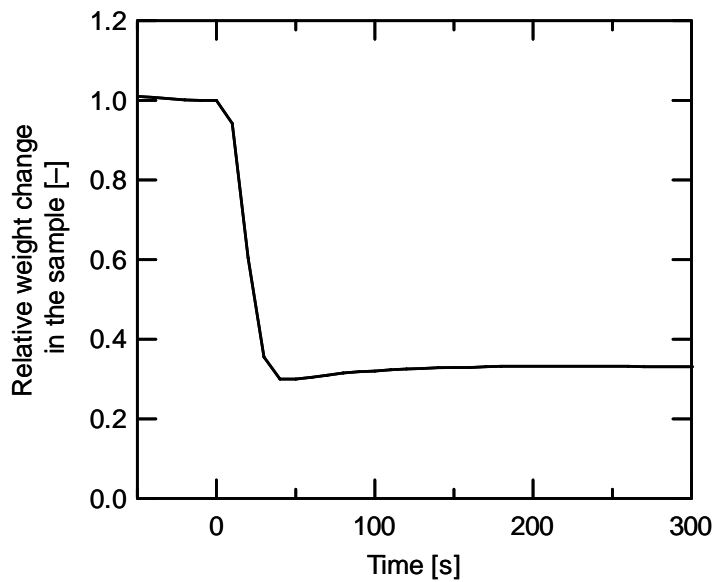


図 2.6 ILC-CI2-3M-800 の 850°CでのCO₂ガス化挙動.
(850°C重量基準)

酸化によるものであると推測される。水蒸気および CO_2 ガス化時に鉄が存在する場合、 Fe 、 FeO 、 Fe_3O_4 などの還元状態にある鉄は触媒作用を示すことが報告されている^{4,6)}。表 2.2 に示すILCの元素分析値より、および図 2.4 のXRDパターンより、かなりの量の鉄が還元状態で存在していることがわかる。加えて、本研究でもILCのガス化時に鉄の触媒作用により迅速にガス化が進行することが確認された。また、ガス化挙動で特筆すべき点として、図 2.5 に示すように高温でガス化を行うほど触媒ガス化終了時の残渣重量が減少した。各温度での残渣中に含まれる金属量は同じであることから、重量差はガス化されなかった有機成分量に違いが生じたことを示している。ガス化実験に用いたILCはすべて事前に 900°C で熱分解することによって作製していることから試料中の鉄粒子はシンタリングが起こっている。そのため、鉄化合物粒子がガス化中に触媒作用を示すことのできる炭素原子に対する接触効率は、低温での熱分解で作製したILCよりも少ないと考えられる。シンタリングの影響を検証するため、ILBを 900°C で事前に熱分解することなく、直接 850°C で熱分解および CO_2 ガス化する実験を行った。その結果、図 2.6 に示すように 900°C での水蒸気ガス化と比較して大きく重量が減少して触媒ガス化終了時に未反応の有機成分は残存せず、すべてガス化によって消費された。これらの結果より、 Fe 、 FeO 、 Fe_3O_4 粒子のシンタリングによって炭素成分との接触効率が低下し、低温で未反応の有機成分が残存したものと考えられる。

図 2.5 に示すガス化挙動は有機成分のガス化と鉄の酸化反応の重ね合わせであり、この図から直接的に有機成分のガス化速度を解析することは難しい。そこで、このガス化曲線から鉄化合物の重量を減ずることにより、有機成分のガス化曲線を求めた。ガス化開始時の還元鉄の重量とガス化終了時の Fe_3O_4 の重量をなめらかにつなげるように鉄の酸化挙動を示す曲線を引くことにより、 Fe と各種酸化鉄の重量の和を求めた。元素分析の結果より、ガス化開始前の各種酸化鉄の重量は非常に小さいことがわかっている。 900°C でILC-Cl2をガス化したときの鉄の酸化曲線は図 2.7 に示すように決定された。有機成分の触媒ガス化は 140 sまで迅速に進行し、その後スチームによって還元状

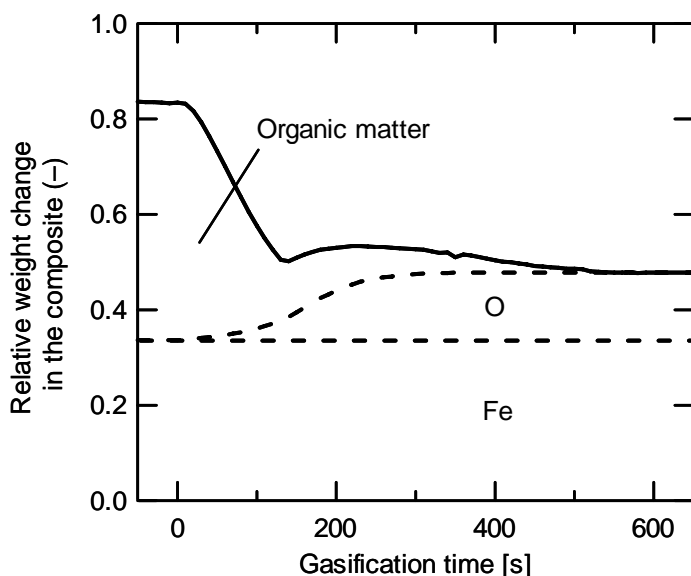


図 2.7 水蒸気ガス化中の鉄酸化曲線の決定 (15% steam/N₂, 900 °C)

態の鉄が酸化されるにつれて，残渣中の酸素含有量が徐々に増加している．これらの解析により，ヒノキの熱分解チャーを 900°C でガス化した場合には反応終了に 3840 s かかる一方で，ILC の場合には 140 s で触媒ガス化が終了することがわかった．一般に，ガス化速度は次の式によって表される．

$$\frac{dx/dt}{1-x} = k_0 e^{-E/RT} f(x) \quad (2.1)$$

ここで E は活性化エネルギー， x は有機成分の反応率， t は反応時間， R は気体定数， T は温度， k_0 は頻度因子， $f(x)$ は反応中の物理構造および化学特性の変化を表す項である．この触媒ガス化の反応速度を計算するため，上述した説明によって得られた有機成分の重量減少曲線を微分し，各反応率での傾きを求めた．触媒ガス化が完了したあと未反応の有機成分が残存するため，800–900°C の温度域では有機成分の反応率が 64.7% 以下の場合に計算した結果は触媒ガス化の結果として有効である．この値は鉄化合物が完全に Fe_3O_4 に転化した場合に換算して図 2.5 中で残渣収率 69.3% に相当する．解析の結果，

有機成分の反応率 $x = 0.5$ での ILC のガス化速度 $\ln(dx/dt)$ は未処理チャーよりも 3 オーダー以上速いことがわかった。以上の結果より、ILC は熱分解中に不活性であるにも関わらず、今回行ったガス化条件下では非常に高活性であることがわかった。

次に、ILC-Cl₂-3M-900 の場合と同様に ILC-NO-3M-900 のガス化を行った。得られたガス化曲線を図 2.8 に示す。図より、ILC-NO-3M-900 の触媒ガス化は 800℃で 160 s で完結しており、ILC-NO-3M-900 は ILC-Cl₂-3M-900 よりも速いガス化速度を示した。この違いの原因として、以下の要因が考えられる。表 2.3 に示すように、800℃で作製した ILC-Cl₂-3M 中の Fe の結晶径は 42 nm であるのに対して、同温度での ILC-NO-3M 中では 32 nm であった。この違いがガス化反応速度の差につながったものと考えられる。これま

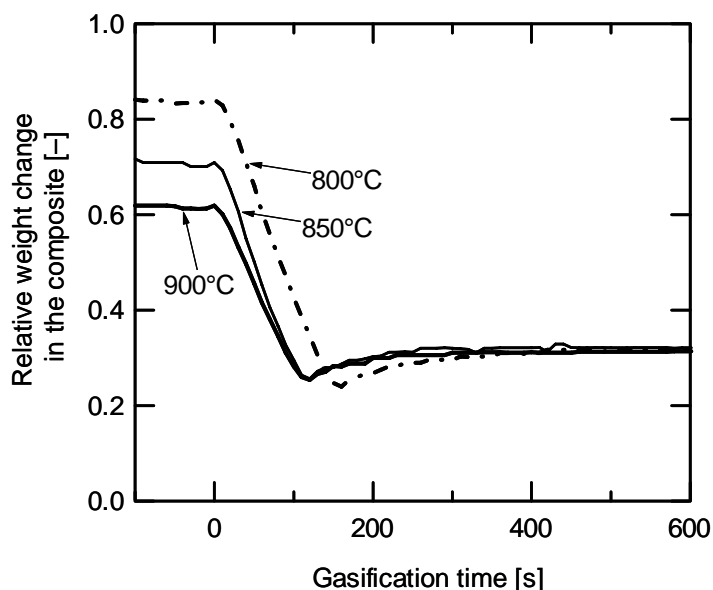


図 2.8 ILC-NO-3M-900 の各温度での水蒸気ガス化挙動
(110℃重量基準)

で述べた結果から ILC-NO-3M-900の方が水蒸気ガス化中の活性が高いことが示された。しかし、本プロセスは鉄および炭素資源のリサイクルを主眼にしているため、原料の供給しやすさという点から議論することが不可欠である。硝酸とは異なり、製鉄プロセスでは表面処理工程で用いた廃塩酸が容易に利用できるという利点がある。そのため、ILC-Cl₂は反応性ではILC-NOに劣るものの、転炉に鉄、炭素源を供給する場合には有効な素材であるといえる。

2.3.5 ILCのCO₂ガス化挙動の検討

製鉄プロセスでは多量のCO₂が排出されるため、その排出量を削減する手法の開発が望まれている。製鉄プロセスでは高炉、転炉から排出される廃熱が多量に存在しており、これらを利用することで有効な対策が得られる可能性がある。前節でILCは水蒸気ガス化に対して高い活性を示すことを示しており、CO₂ガス化でも同様の高い反応性を持つことが期待される。そこで、本節ではスチーム/N₂に代えて 50 mL (STP) min⁻¹の 100%CO₂雰囲気でのTGAを用いて 800–900°CでCO₂ガス化を行い、その反応性を検討した。図 2.9 に各温度でのILC-Cl₂-3M-900のガス化挙動を示す。水蒸気ガス化の場合と同様に触媒ガス化、鉄化合物の酸化、未反応有機成分のガス化からなる曲線が見られた。ここで、一般にCO₂ガス化でのガス化速度は水蒸気ガス化よりも遅いことが知られているが、本実験では 900°Cでの触媒ガス化は 30 sで反応が終了しており、140 sかかる水蒸気ガス化よりもCO₂ガス化の方がガス化完了時間が短いという結果が得られた。これは、用いたガス化剤の濃度による影響である。すなわち、水蒸気ガス化では凝縮を防止するために水蒸気濃度 15%で供給しているのに対して、CO₂は 100%で供給しているためである。

このように、本章で作製したILCはCO₂ガス化と水蒸気ガス化の両方に高活性を示すことがわかった。これらの結果は、製鉄プロセスで使用されているコークスをカーボンニュートラルな炭素剤であるILCに置き換えることによりCO₂排出量を削減できる可能性を示している。

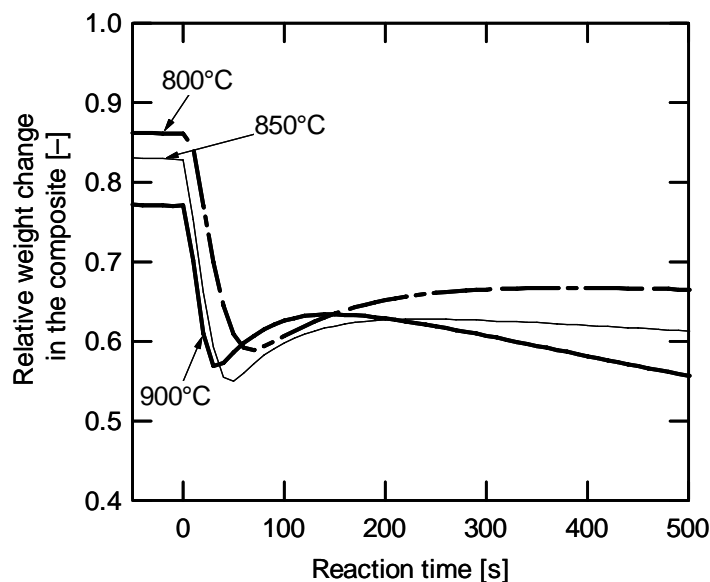


図 2.9 ILC-NO-3M-900 の各温度での CO_2 ガス化挙動
(110°C重量基準)

2.3.6 ILC のその他の利用法

前節までで述べたように、ILCをガス化メディアとして用いることで効率的に H_2 および CO を製造し、コークス等の化石資源をバイオマスによって代替できる可能性がある。製鉄プロセスで消費される資源の量は膨大であり、これらのガス化プロセスは非常に有望な技術の一つであるといえる。しかし、ガス化プロセスではILBの熱分解によって還元したFeがガス化剤によって再び Fe_3O_4 まで酸化しており、鉄資源に関して言えばフェライト等としての利用に限られることになる。ILB-Cl₂の熱分解では Fe^{2+} は600°Cで還元されており、通常のプロセスでは鉄鉱石は高炉で1100°C以上で還元されていることを考慮すると、還元鉄を利用することにより顕著なエネルギー削減につながる可能性がある。また、近年は高炉を持たず鉄スクラップをLinz-Donawitz (LD)

転炉に供給するのみによって鉄源を賄っている製鉄プロセスもある。これらのプロセスでは熱源を外部から供給する必要があり、鉄源と同時に再生可能資源であるバイオマス由来の炭素を高収率で回収・利用できるILCは非常に有用な物質であるといえる。図 2.10 に本章で提案するILC利用のプロセスフローを示す。ILCは、作製に用いる鉄化合物溶液の種類および濃度によって鉄と炭素の含有比を利用目的に応じて柔軟に変更することができることも利点の一つである。以上より、本章で提案したILCは鉄および炭素のリサイクルメディアとして有望な物質であるといえる。

2.4 結言

本章では、低品位なバイオマス、廃酸、廃熱から有用物質を回収することを目的に、バイオマスと製鉄所で排出されている塩化鉄水溶液を用いて高活性な素材である鉄含浸炭素材を作成した。前章ではバイオマス・金属化合物間の相互作用によりチャー収率を向上させたが、本章では両者の相互作用によりバイオマス熱分解によるエネルギー回収と鉄の還元を同時に進行させる方法を提案した。バイオマスに FeCl_2 を含浸して熱分解することにより、熱分解中のバイオマスからのタールの脱揮発が抑制され、従来の熱分解と比較して高収率で炭素を回収した。また、鉄含浸炭素材中の鉄は熱分解中に 600°C という特筆すべき低温で金属鉄に還元されており、この結果は作成した炭素材が製鉄プロセスで鉄源として転炉に供給できる可能性を示している。また、作成した炭素材は水蒸気ガス化時に鉄および酸化鉄の触媒作用により高い反応性を示しており、水素製造のためのガス化材料としても利用することができる。また、試料作製時の鉄溶液濃度によって炭素材中の鉄/炭素比が変化していることから、適用プロセスに応じてこの比を調整することが可能である。以上より、低品位なバイオマスと廃鉄溶液、廃熱から還元鉄、水素、COを製造することができるコプロダクション中間体を製造するプロセスの可能性が示された。

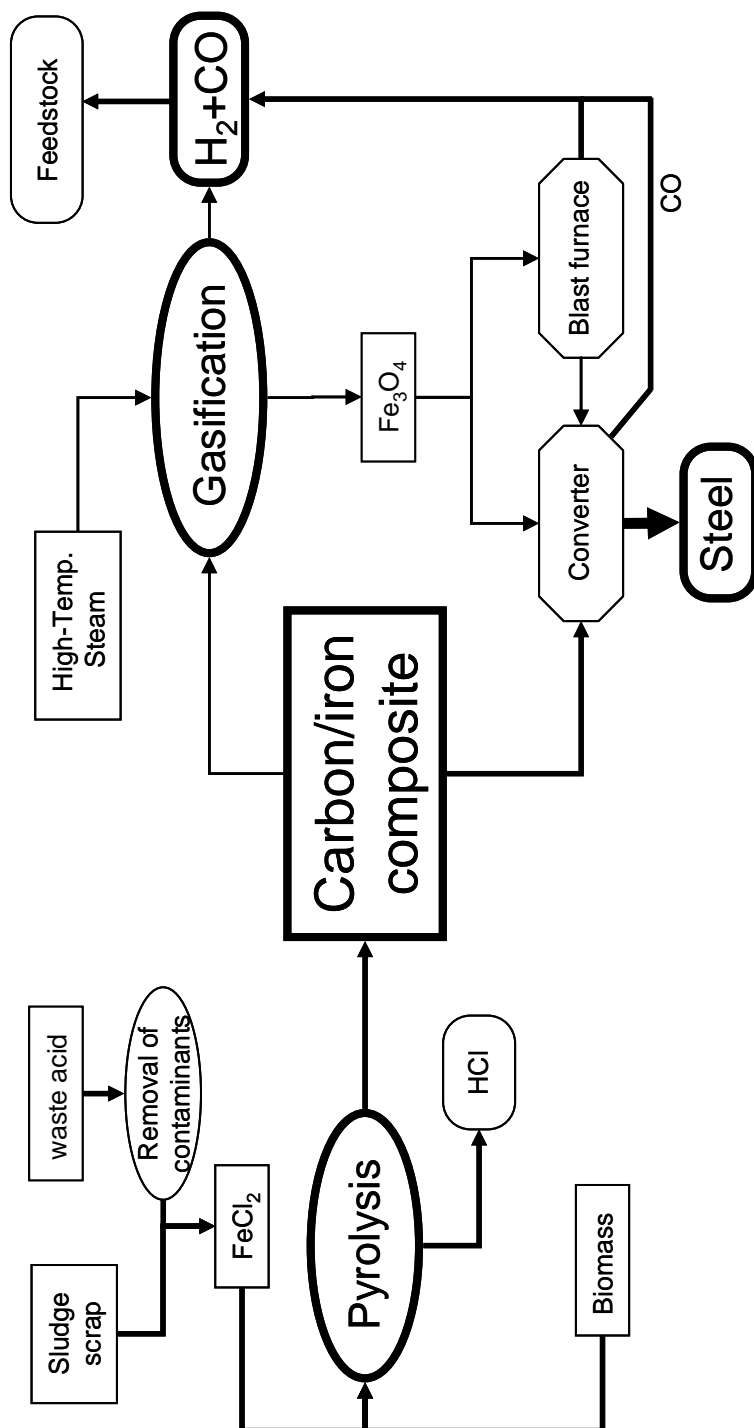


図2.10 ILC利用のプロセスフロー

文献

- 1) Matsuzawa, Y., M. Ayabe, J. Nishino, N. Kubota and M. Motegi, *Fuel*, **83**, 1675–1687 (2004).
- 2) Yamashita, H., Y. Ohtsuka, S. Yoshida and A. Tomita, *Energy Fuels*, **3**, 686–692 (1989).
- 3) Mae, K., A. Inaba, K. Hanaki and O. Okuma, *Fuel*, **84**, 227–233 (2005).
- 4) McKee, D. W., *Carbon*, **12**, 453–464 (1974).
- 5) Furimsky, E., P. Sears and T. Suzuki, *Energy Fuels*, **2**, 634–639 (1988).
- 6) Hermann, G. and K. J. Hüttinger, *Carbon*, **24**, 429–435 (1986)

第3章 混合プラスチック間の相互作用の検討と生成物分布制御の可能性

3.1 緒言

プラスチック廃棄物の処理は、資源回収および環境面の両方の観点から重要な問題のひとつである。産業で排出されるプラスチックではマテリアルリサイクルの流れが確立しているものもあるが、依然として多くのプラスチックが混合物として埋立ておよび燃焼によって処理されているのが現状である。そのような混合プラスチックの燃焼では多量のCO₂を排出しており、環境負荷を軽減するためにはサーマルリサイクルにおける発電効率を高めることが不可欠である。その手法の一つとして、熱分解によって低分子炭化水素を回収し、ガスタービンで電力を回収する手法が有望視されている。混合物を熱分解することによって有用成分を回収し、同時に気体、液体、固体に分離することができる。またプラスチックの熱分解では、ポリスチレン等のラジカル供与性プラスチックが他のプラスチックの分解に影響を与えることが知られている¹⁻³⁾。加えて、高圧での熱分解時に共存する溶剤の影響については研究されているが^{4,5)}、異種プラスチックのみの影響に関する報告は少ない。これより、プラスチック混合物に付加プラスチックを加え、圧力操作によって液相または気相で熱分解を行う手法を提案した。このようなプロセスでは、プラスチック間の相互作用を有効に利用することが重要な因子となる。本章では提案した手法の可能性を検証するため、高圧、低圧それぞれの条件で混合プラスチックの熱分解を行い、液相および気相でのプラスチック間の相互作用を検討した。具体的には、初期熱分解時の液相での相互作用を検討するために回分式高圧反応器を用いて、また気相での相互作用を検討するために流通式反応器を用いて熱分解を行った。

3.2 実験

3.2.1 実験試料

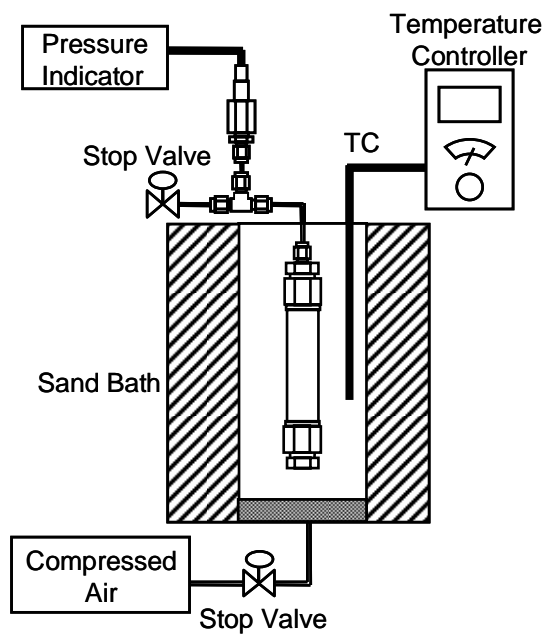
熱分解に用いるプラスチック試料として低密度ポリエチレン (PE, $M_w=50,000$; Scientific Polymer Products, Inc.), ポリスチレン (PS, $M_w=225,000$; Aldrich Chemical Company, Inc.), ポリプロピレン (PP, $M_w=250,000$; Aldrich Chemical Company, Inc.) を用いた. また, バイオマスとプラスチック間の相互作用を検討するためのバイオマス試料としてヒノキを用いた. 表 3.1 にヒノキの元素分析値を示す. 各試料の形状は, ヒノキは長さ 3 cm, 厚さ数 mm の切りくず, プラスチックはそれぞれ約 3 mm のペレットを用いた.

表 3.1 ヒノキの元素分析値

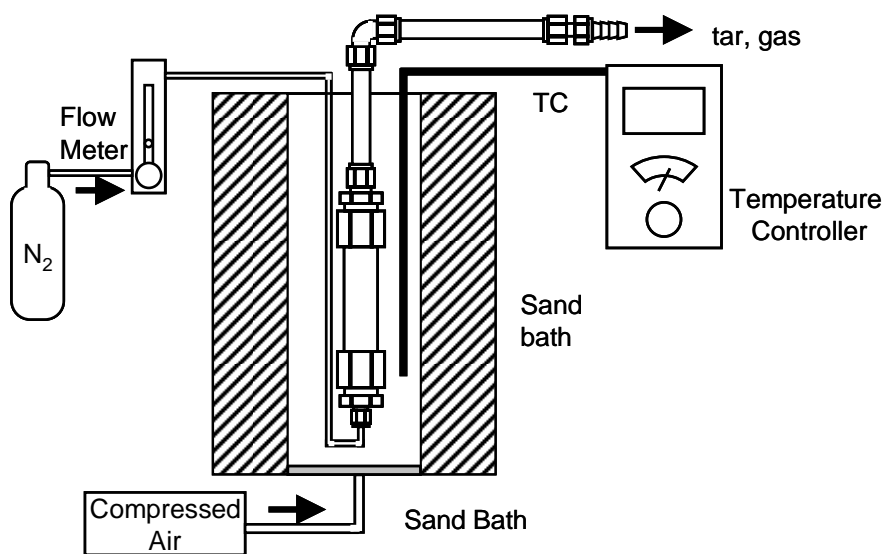
	Ultimate analysis [wt%, d.a.f.]			Ash [wt%, d.b.]
	C	H	O(diff.)	
Japanese cypress	50.2	6.0	43.8	0.04

3.2.2 回分式高圧反応器を用いた熱分解

各試料は単独で, または重量比 1 : 1 で混合して熱分解を行った. 熱分解は図 3.1-(a)に示す回分式の高圧反応器 (SUS316 製, 長さ : 120 mm, 内径 : 10.7 mm) を用いた. 反応管に試料を 1 g および 6 atm の N_2 を充填して密閉した後, 450°C の砂浴中で 30 min 加熱して熱分解を行った. 生成ガスはテドラーバッグに捕集し, Porapak TypeQ, Molecular Sieve 5A カラムを用いてガスクロマトグラフ (島津製作所 ; GC-14A) により同定・定量を行った. 液体および固体生成物はアセトンを用いてアセトン可溶物 (タール) と不溶物 (残渣) に分離し, TOF-MS 法 (島津製作所/KRATOS, KOMPACT-MALDI-II) による分析を行った. タールおよび残渣収率は重量分析により決定した.



(a) 回分式高压反応器



(b) 半回分式常压反応器

図 3.1 熱分解装置の概略

3.2.3 半回分式常圧反応器を用いた熱分解

回分式熱分解の場合と同様に、各試料は単独で、または重量比 1 : 1 で混合して熱分解を行った。熱分解は図 3.1-(b)に示す半回分式反応器 (SUS316 製, 長さ : 120 mm, 内径 : 10.7 mm) を用いた。反応管に試料 1 g を充填して N_2 を $5 \text{ ml (STP)} \cdot \text{min}^{-1}$ で流通させ、 600°C の砂浴中で 15 min 加熱して熱分解を行った。反応器から排出された生成物は、液体窒素に浸したタールトラップで液成分を回収し、トラップを通り抜けた気体を生成ガスとしてテドラーバッグで捕集した。分析については回分式熱分解の場合と同様に実施した。

3.3 結果と考察

3.3.1 回分式高压熱分解

まず回分式高压反応器を用いて各プラスチックの熱分解を行い、液相での初期熱分解における混合の作用について検討を行った。PE, PP, PS を回分式反応器を用いて単独で、および混合して 450°C で熱分解した際の生成物分布を図 3.2 に示す。ここで、反応器内の圧力は PP で約 50 atm, PE, PS で約 30 atm であった。PP, PS を単独で熱分解した場合には残渣はほとんど残らず液・気体に分解しているのに対し、PE では約 50 wt% の残渣 (ワックス状の固体) が残存した。なおこの PE の熱分解残渣は直径約 6 mm の球形となっており、高压の反応時には生成物のかなりの部分が液相で存在していたと推定される。プラスチックの種類によって熱分解生成物に大きな差が見られたのは、PE が他の 2 つのプラスチックに比べて熱分解温度が高いこと ($10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ で PE : 460°C , PP : 450°C , PS : 400°C) に起因すると考えられる。また、溶剤のドデカンを経由して熱分解した場合には、ガス、タール、残渣収率はそれぞれ 3.1, 94.8, 0.3 wt% であった。タール成分のうち、約 80% はドデカンのままで変化がなかった。

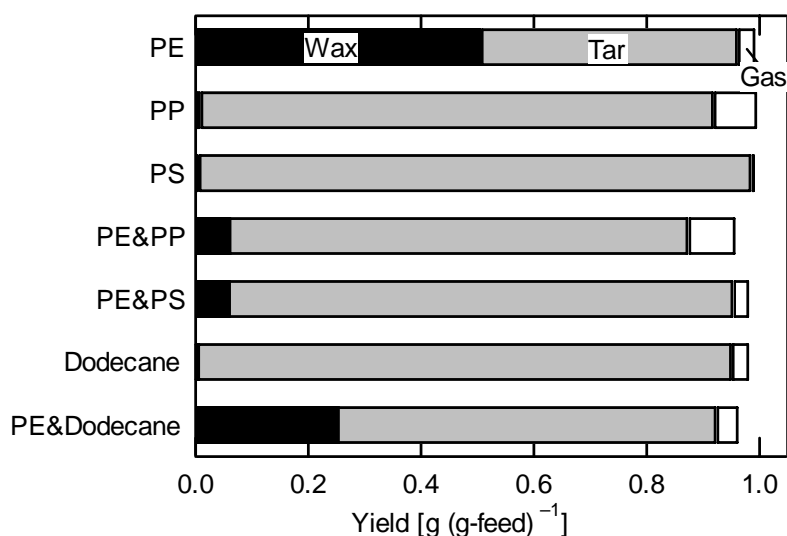


図 3.2 回分式で各試料を熱分解した際の生成物分布

(a) 固体残渣収率

混合熱分解での生成物について、まず固体残渣収率に着目する。各プラスチックを混合して熱分解した際の残渣収率と、単独で熱分解した場合の結果を混合熱分解での比率に合わせて足し合わせた残渣収率を図 3.3 に示す。PE を PP, PS と混合して熱分解した場合には、残渣の収率が平均よりも大きく下回った (25%→5%)。ここで、熱分解に影響を与えうる因子を大別すると化学的因子と物理的因子があるが、溶剤であるドデカンを加えて PE の熱分解を行い、物理的因子である溶解の影響を検討した。その結果、収率は単独熱分解の足し合わせの場合とほとんど変わらなかった。これは、以下のように考えることができる。TGA による熱分解温度からわかるように、PE は今回用いたプラスチックの中で最も熱分解温度が高く、今回の反応条件で単独では容易に反応しない。しかし PP, PS はこの温度でも熱分解が進行し、ラジカルを経由して低分子となる。PE とこれらが同じ反応器内に存在する場合には、PP, PS が分解する際に生じるラジカルが PE の高分子鎖を攻撃し、残渣の分

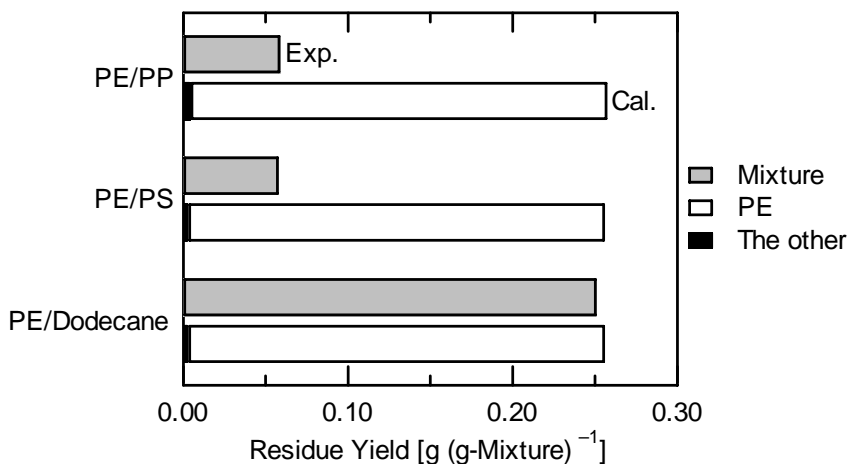


図 3.3 450℃の回分式熱分解で試料の混合が残渣収率へ及ぼす影響
(exp. : 実際の混合熱分解, cal. : 単独熱分解の平均)

解を促進する．一方，ドデカンを単独で熱分解した場合には約 80 wt%がドデカンのままで残存するため，PP, PS の各プラスチックを熱分解したときに比べてラジカルの生成量は格段に少ない．このため，PE とドデカンを混合して熱分解を行った場合には，PE はドデカンからラジカルが供与されることがほとんどないため相互作用が存在せず，単独で熱分解したものと近い結果となると考えられる．このように PE 残渣の分解には反応器内のラジカル量が大きく影響し，物理的因子である溶剤による溶解の影響は見られなかった．

(b) 生成ガスの分布

回分式反応器を用いて PE と PP, PS を混合して熱分解を行った際の生成ガスの分布を図 3.4(a), (b)に示す．この図で Exp.と示しているのが実際に混合熱分解を行って生成したガスの量を示しており，Cal.は単独熱分解でのガス収率を混合熱分解での試料の混合量に対応して加算したものである．PE と PP, PS のどちらを混合した場合にも，ガス生成量が大きく増加している．こ

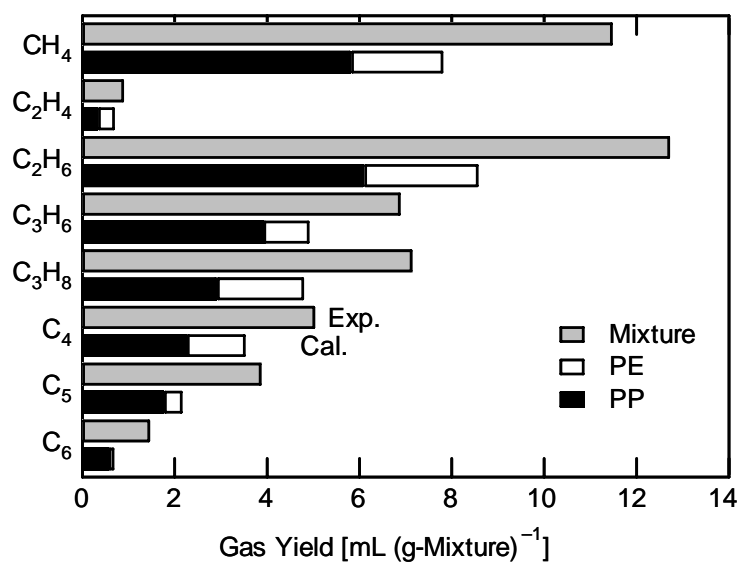


図 3.4 (a) PE に他のプラスチックを混合した際の熱分解で生成するガス収率への影響 (PE/PP)

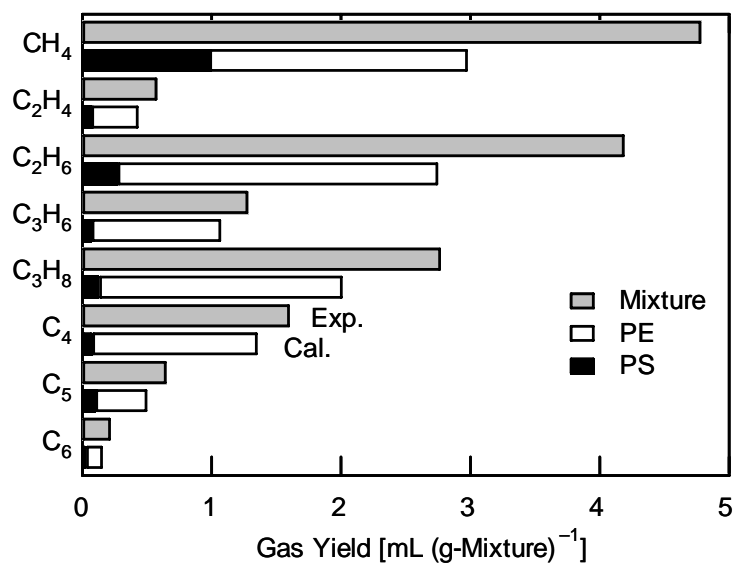
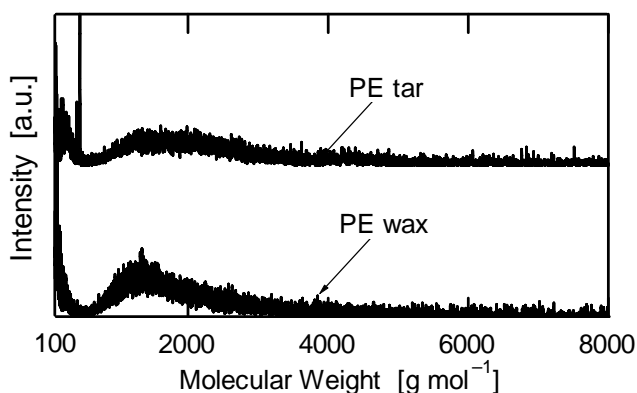


図 3.4 (b) PE に他のプラスチックを混合した際の熱分解で生成するガス収率への影響 (PE/PS)

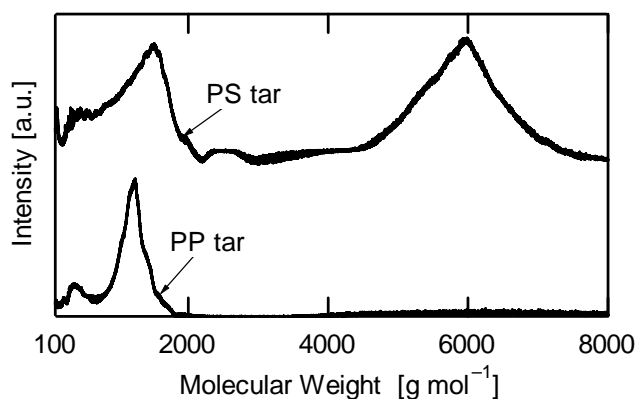
の反応メカニズムについては、タールの分子量分布との関連も含め 4.3.1(d) で考察する。

(c) タールの分子量分布

回分式反応器を用いて各プラスチックを熱分解したときに生成したワックスおよびタールの分子量分布を図 3.5 に示す。PE の熱分解タール、残渣はそ



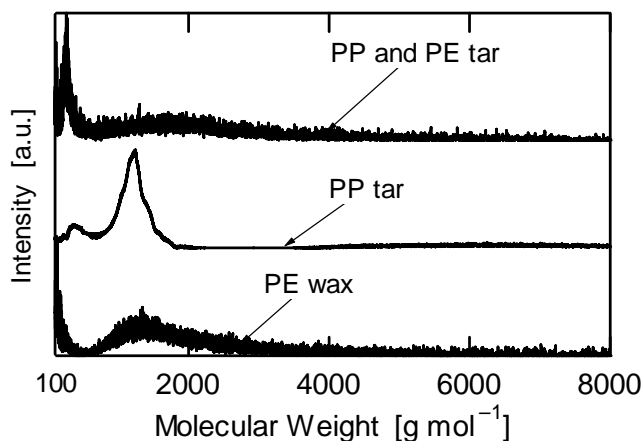
(a) PE



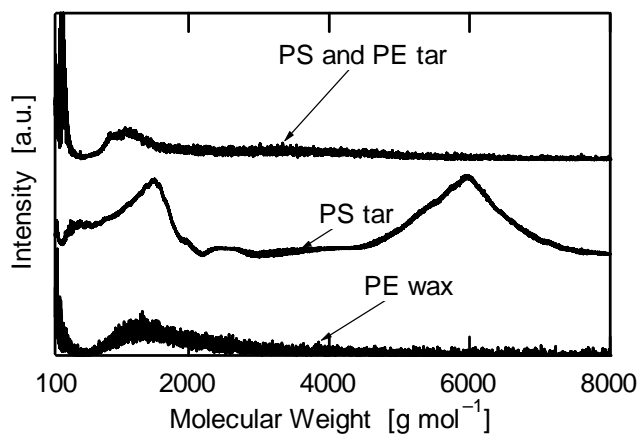
(b) PS, PP

図 3.5 プラスチック単独の回分式熱分解で生成したタールおよびワックスの分子量分布

れぞれ分子量 250, 1300 付近にピークが現れている。また PP, PS の熱分解タールはそれぞれ茶色, 黒色のともに粘度の低い液体であり, TOF-MS 分析装置では分子量 100~1000 の範囲にピークは得られなかった。カラムに OV-17



(a) PE/PP



(b) PE/PS

図 3.6 混合試料の回分式熱分解で生成した
タールおよびワックスの分子量分布

を用いたガスクロマトグラフによる分析で、PPの熱分解タールはそのほとんどが C_8 ($M_w \approx 106$) 以下に分解していることが確認された。このことから、タールはTOM-MS法による分析で真空にした際に揮発してしまったため、分子量分布測定で分析できなかったものと考えられる。大部分は上述のように蒸気圧の大きい液体となっているが、PP、PSタールはそれぞれ茶色、黒色を呈していたことから、ごく一部は縮合していると考えられる。PP、PSタールの分子量分布の分析でも、分子量約 1500, 6000 の部分にピークが確認された。

次に、PEとPP、PSをそれぞれ混合して熱分解した場合に生成したタールの分子量分布を図 3.6 に示す。PEにPPを混合した場合は $M_w=260$ 、PSを混合した場合は 200 前後にピークが表れた。PP、PSを単独熱分解した場合には生成タールの分子量はTOF-MSで分析不可能な $M_w=100$ 以下と約 1500, 6000 であったこと、ならびに混合熱分解を実施したことによって分子量 1300 前後のPE残渣収率が大幅に減少したことを考慮すると、試料を混合して熱分解することで、PE単独熱分解で残渣として残存したものがPP、PSラジカルの供与を受けて分解が促進され $M_w=200\sim 260$ に顕著なピークが現れたものと考えられる。

(d) 熱分解機構

一般に、プラスチックの熱分解は開始反応、連鎖反応、停止反応の3つのステップから構成される。その中で、連鎖反応はラジカル開裂反応、水素引き抜き反応、異性化反応の3つの反応からなる⁶⁾。PEと他のプラスチックの混合熱分解は、この機構を拡張することで説明することができると考えられる。高圧熱分解時に反応器内に存在するラジカル量は、PEにPPを添加することで上昇する。ラジカルの異性化反応によってPPラジカルからPE高分子鎖にラジカルが移動し、PEラジカルの開裂反応が促進されることによってPE高分子鎖の分解が促進される。これらの反応の結果、PEとPPを混合した場合に残渣収率が大きく減少すると考えられる。同様の効果は、PEとPSの組み合わせでもPSがラジカルを供与することによって発現する。生成物および活性化エネルギーに着目すると、プラスチックの熱分解は、図 3.7 に示す2つの反応

が別々に進行する機構が提案されている⁷⁾。一つは高分子鎖の端近傍での切断で、これはガス成分などの軽質な炭化水素を生成する。もう一つは高分子鎖のランダムな切断で、タール・残渣の平均分子量の減少に対応している。この際、二つの反応の活性化エネルギーは異なるものと推測されている。この機構を踏まえて、今回の回分式反応器を用いた混合熱分解の反応は図 3.7 に示す概略図のように進行すると考えられる。まず、通常の熱分解と同様にラジカルが生成する。このとき、PPから生じるラジカルがPE高分子鎖を攻撃することで高分子鎖が短くなり、これがPE残渣の減少・平均分子量の減少につながる。また、反応後の高分子鎖の平均長さはPEの単独熱分解で得られたものよりも短く、PPの単独熱分解のものよりも長くなる。ここで、分子鎖の分子量が大きいくほど熱分解は進行しやすいので、PPはPEタールと会合することで通常のPPよりも図 3.7 上側の反応が進行しやすくなり、結果としてガス生成量が増加すると考えられる。また、ラジカルの異性化反応等により、PE由来のガス生成量も増加する。表 3.2 に混合熱分解でのガス収率とPE、PP単独熱分解でのガス収率の比を示す。これより、PE、PP両者からのガス生成がともに促進されていることが示唆される。PSラジカルがPE分子鎖を攻撃したときも、PS端からのガス生成量は少ないものの、芳香環がつくことによってPE分子鎖の分子量が大きくなりPE端側のガス生成量が増加する。このように、PEとPP、PSの混合熱分解によってPE残渣が分解し、ガス生成量が増加すると考えられる。

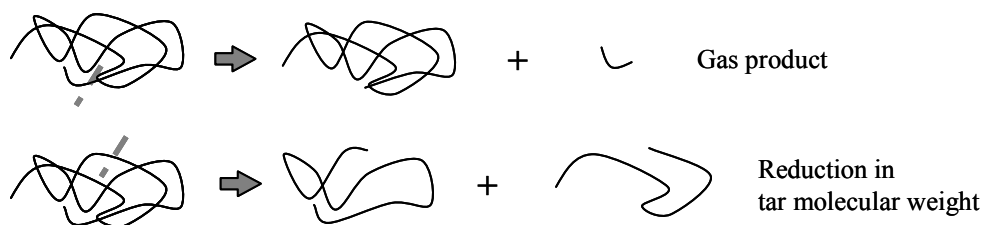


図 3.7 プラスチックの熱分解機構

表 3.2 PE と PP の混合熱分解で生成した各ガス成分の収率と
各試料の単独熱分解で生成した各ガス成分の収率の比

	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄	C ₅
	[mol・mol ⁻¹]						
Copyrolysis/PE pyrolysis	2.87	1.23	2.57	3.44	1.90	1.97	4.83
Copyrolysis/PP pyrolysis	0.99	1.31	1.04	0.88	1.22	1.11	1.10
Copyrolysis/Mean of each pyrolysis	1.47	1.27	1.48	1.40	1.49	1.42	1.79

(e) ヒノキとの混合熱分解

ヒノキを回分式反応器を用いて単独で、および PE と混合して熱分解したときの生成物分布を図 3.8 に示す。Residue/Char と示してあるのは、ヒノキではチャー、PE とヒノキの混合熱分解では残渣（ワックス状化合物）とチャーの混合物である。TG を用いた開放系での熱分解でヒノキのチャー収率は約 15% であるが、本実験では約 43% となっている。これは、密閉した反応器で熱分解を行ったため、雰囲気のタール蒸気濃度が高くタールのコーク化、タールとヒノキの共炭化を起こしたためである。

PE とヒノキを混合した回分式熱分解での残渣収率は、単独熱分解での残渣収率を足し合わせたものと実際に混合熱分解を実施した結果とで残渣収率に有意な差が生じなかった。プラスチックの混合熱分解では 2.3.1(d) のような機構で反応が進行するが、ヒノキの熱分解ではラジカルが主に分子内での結合の組み換えに使われるため、PE とヒノキの組み合わせでは相互作用が存在しないものと考えられる。

次に、PE とヒノキを混合した回分式熱分解でのガス生成量の分布を図 3.9 に示す。混合熱分解の場合には、メタン・エタンなどの軽質な炭化水素がわずかに減少しており、CO、CO₂ を含めたガス全量としても減少している。これは、ラジカルが PE の高分子鎖に捕集される形で生成ガスからタール（もしくはワックス）へシフトしたと考えられる。



図 3.8 回分式反応器でヒノキを熱分解した際の生成物分布

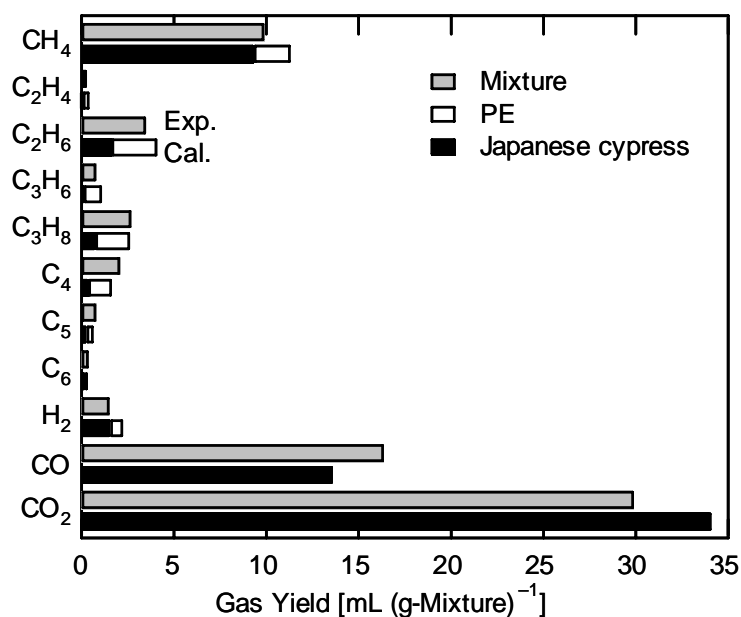


図 3.9 PE/ヒノキの混合熱分解で生成したガスと
それぞれ単独熱分解を実施した場合に生成したガスの収率の比較

3.3.2 半回分式反応器を用いた各種混合物の熱分解実験

PE, PP, PS の各試料を半回分式反応器を用いて 1atm, 600°Cで熱分解したときの生成物分布を図 3.10 に示す. ガス生成量は PP>ヒノキ>PE>PS の順で

あった．また，PP, PE からはワックスが，PS, ヒノキからはタールが得られ，各プラスチックの熱分解では反応器内に残渣は残らなかった．

ここで，各試料の混合熱分解で得られたガスの生成量に着目する．図 3.11 に示す PP と PE の組み合わせでは，単独熱分解の足し合わせよりも混合した場合のほうがガス生成量が少なく，混合による相互作用が認められた．PP/PS の組み合わせにおいても同様の傾向がうかがえるものの，PE/PS, PP/ヒノキの組み合わせでは有意な差はなかった．相互作用の度合いが異なる原因として，次のように考えられる．

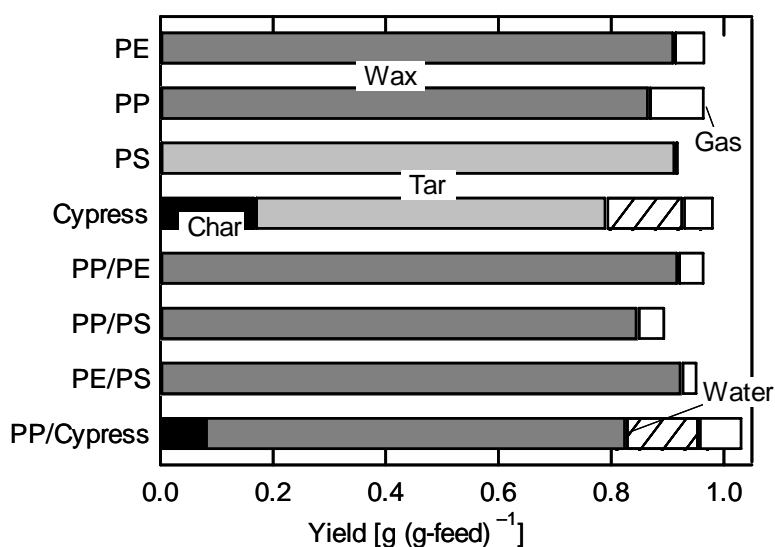
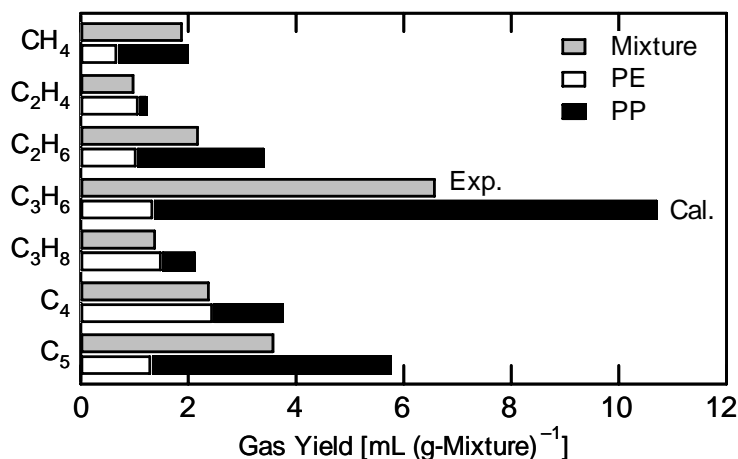


図 3.10 半回分式反応器で各試料を熱分解した際の生成物分布
(1 atm, 600°C)

- ・ PP/PE 熱分解温度が接近しており，反応場において両者のラジカルが同時に存在する．そのため，PP から生成するラジカルが PE ラジカルと会合し，ガスとなりうる小さなラジカルが捕集されて大部分 PE の構造を持った分子となる．このため，ガスの生成量が減少している．
- ・ PP/PS 反応場において両者のラジカルが PP/PS の組み合わせの場合と同量存在すれば，PS は PE よりもガスを生成しないため混合熱分解によ

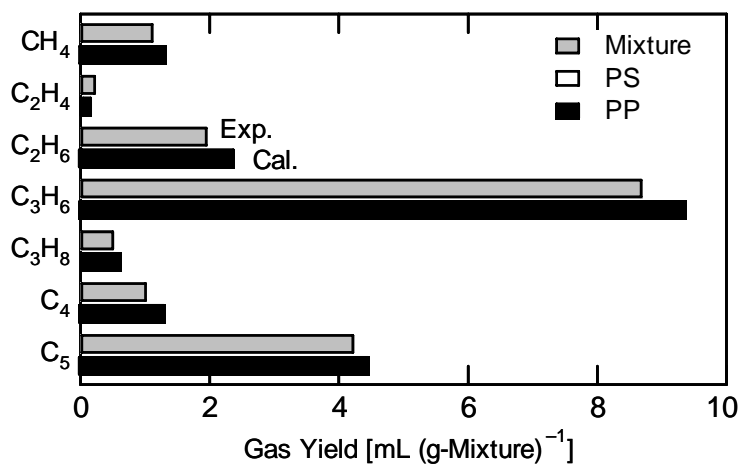
るガスの減少は顕著になると考えられる。しかし PP と PS では熱分解温度が離れているため同時に存在するラジカル量が少なく、相互作用が少なくなったと考えられる。

- PE/PS PP/PS の組み合わせ以上に熱分解温度が離れているため、より相互作用が少ないものと考えられる。
- PP/ヒノキ 単独熱分解による生成ガスの足し合わせを示した図 3.11(d)において、 CH_4 の 8 割がヒノキ由来、他成分のほとんどが PP 由来である。この 2 種の混合熱分解では、ガス・チャー収率のどちらも相互作用は認められなかった。これは、プラスチックの場合と同様に熱分解温度が大きく異なることに起因する。すなわち、バイオマスの熱分解によって生成するラジカルが安定化速度が非常に速いため、バイオマス由来のラジカルが安定化するまでにプラスチックの熱分解が開始されず、両者から生成するラジカルが反応しないためである。

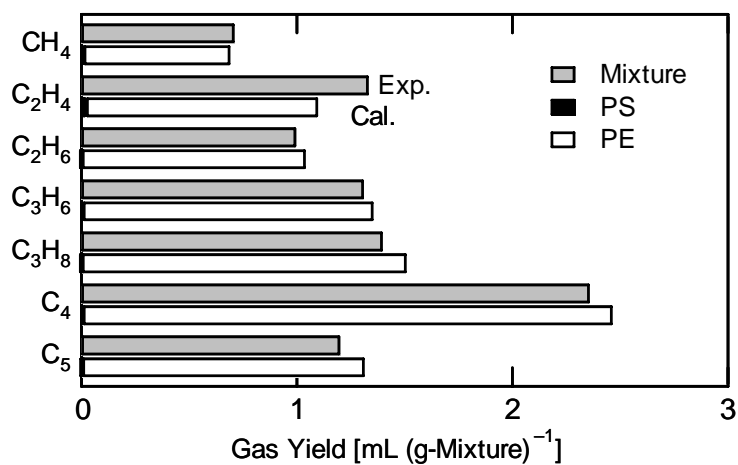


(a) PE/PP

図 3.11 混合熱分解と単独熱分解で得られるガス収率の比較（半回分式）

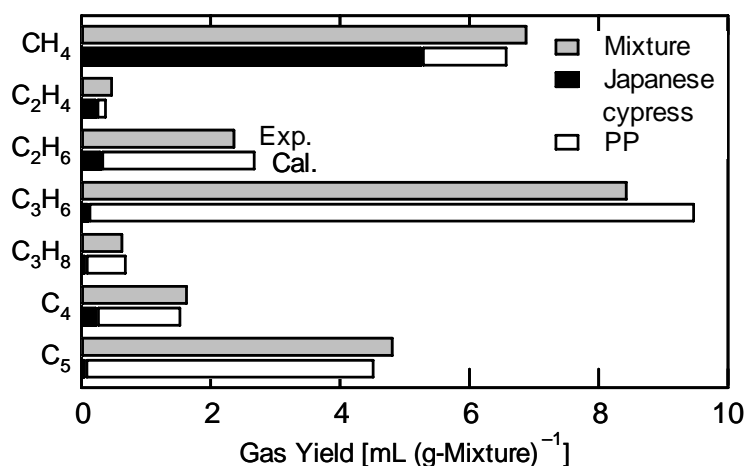


(b) PP/PS



(c) PE/PS

図 3.11 混合熱分解と単独熱分解で得られるガス収率の比較 (半回分式)
(続き)



(d) PP/ヒノキ

図 3.11 混合熱分解と単独熱分解で得られるガス収率の比較（半回分式）

(続き)

3.4 結言

本章では、各種試料の混合熱分解時における各成分の相互作用を明らかにすることを目的に、高圧回分式および低圧半回分式反応器を用いてプラスチック混合物の熱分解を実施した。その結果、450℃の高圧熱分解ではPEは分解性が低く多量のワックス状化合物を生成したが、PP、PSを添加することにより、PEのタールへの分解が促進された。これは、PP、PSから生成したラジカルが高圧液相中のPEのC-C結合を開裂させたためである。これらの結果から、圧力を操作して液相で長時間反応させることによりPEの熱分解生成物を変化させることが可能であることが示唆された。すなわち、高圧条件とプラスチック添加を組み合わせることで混合プラスチックからの有用成分を効率的に回収する手法の可能性が示唆された。

文献

- 1) 村田勝英, 牧野忠彦, 日本化学会誌, 2414–2420 (1973).
- 2) Takuma, K., Y. Uemichi, M. Sugioka and A. Ayame, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1076–1082 (2001).
- 3) Sakata, Y., M. A. Uddin, K. Koizumi and K. Murata, *Polym. Degrad. Stab.*, **53**, 111–117 (1996).
- 4) 綱島群, 伊藤信一, 大井英節, 荒井怜, 佐藤芳樹, 小寺洋一, 廃プラスチックの再利用技術に関する研究, 資源環境技術総合研究所平成 10 年度年報 (1998).
- 5) 佐藤芳樹, 小寺洋一, 加茂徹, プラスチック化学リサイクル研究会第 1 回 討論会講演要旨集, Paper No. 202 (1998)
- 6) Mastral, F. J., E. Esperanza, C. Berrueco, M. Juste and J. Ceamanos, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **70**, 1–17 (2003).
- 7) Murata, K., K. Sato and Y. Sakata, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **71**, 569–589 (2004).

第4章 バイオマス、プラスチックの二次的気相反応の速度解析とシャフト式熱分解炉の合理的操作法への応用

4.1 緒言

現在、大きな問題となっている一般廃棄物の処理問題などに対応するには、できるだけ簡便な方法でエネルギー回収する手段を開発する必要がある。この中で熱分解・ガス化はエネルギー回収手段として非常に有用な手段と考えられるが、一般廃棄物には、種々の成分が混合しており、破碎程度の粉碎で処理し破碎コストを抑制することが大前提となる。エネルギー回収を図るには、できるだけタール収率を減らし高カロリーガスとチャーを得ることが必要である。第1～2章では、事前処理によりバイオマスの初期熱分解におけるタール発生を大幅に減少する方法を提示してきた。しかし、この方法はバイオマス単独には効果的であるものの廃棄物などの混合物ではプラスチックの混入、微粉碎コストに加えて熱分解以外の付帯設備が要るなど、実用化には限定された条件のもとでしか成立しないと推測される。このように、一般廃棄物のような混合物では事前処理の適用が困難であることから、別の発想で簡便にタールを減少させる方法の開発が必要となる。

そこで、初期熱分解反応ではなく、熱分解揮発物の二次的気相反応を制御することでタール発生を抑制し高カロリーガスを得る方法について検討した。この二次的気相反応においてタールを減少させるには、発生したタールの重質化が起こる前に直ちにクラッキングもしくは水蒸気改質してしまうということがポイントになると考えた。これを満足するには、タールが発生するときの固相に接触している気体の温度が高温であるという状態を作る必要がある。これを簡便に行う方法として、我々は気相と固相を向流で接触させる様式のシャフト炉によって、固相を移動相として高温ガス中を向流で動かすことにより、軸方向の固相、気相の温度分布を別々に設定できる操作法を提案した。すなわち、シャフト炉は図4.1に示すように、炉内は温度分布を持ち、

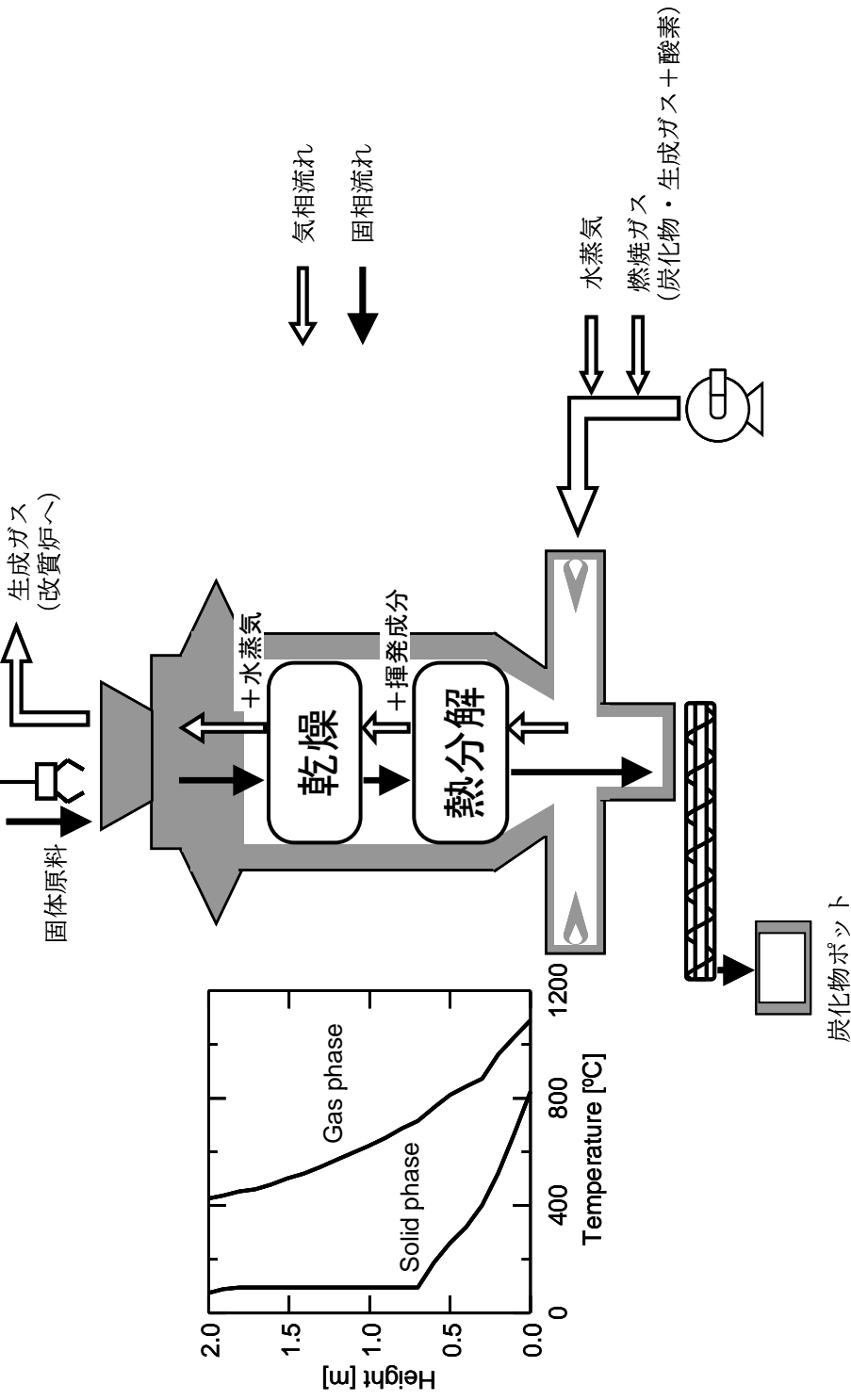


図4.1 シャフト炉の概略と炉内温度分布

高温のガスが下部から供給され、低温の固体が上部から供給されるようになっている。炉壁からの加熱は行なわず、固体は気体からの伝熱によって加熱されるため、熱分解で揮発分が発生する部分の温度域と二次反応の進行する部分の温度分布が異なる。例えば流動層は、混合特性が高く均一な温度分布を持つという利点を持つが、同時に装置の操作条件から熱分解反応を制御することの困難さにつながる。それに対して、向流接触のこれらの特長が熱分解生成物の制御に大きな影響を及ぼす可能性がある。また、それらは炉の操作条件によって変更可能であることから、装置側の条件によって望ましい生成物を能動的に得られる可能性がある。

本章では、提案した操作法による有効性を検討するために、まず、模擬実験装置を用いてバイオマス、プラスチックの二次的気相反応の挙動を検討するとともに実験データをもとにランピングモデルに基づき速度解析を実施した。次に、速度解析データをもとに、実際のシャフト炉内のシミュレーションを実施し、各操作条件がタール収率等に及ぼす影響を調べ、支配的操作因子の抽出を行うことで、提案した方法の有用性を検証した。

4.2 実験

4.2.1 実験試料

廃棄物のモデル物質として、バイオマスとしてウメ（樹木部）、プラスチックとして低密度ポリエチレン（PE, $M_w=50,000$; Scientific Polymer Products, Inc.）、ポリプロピレン（PP, $M_w=250,000$; Aldrich Chemical Company, Inc.）、ポリスチレン（PS, $M_w=225,000$; Aldrich Chemical Company, Inc.）を用いた。ウメの元素分析値を表 4.1 に示す。各試料の形状は、ウメは長さ 3 cm、厚さ数 mmの切りくず、プラスチックはそれぞれ約 3 mmのペレットを用いた。

表 4.1 ウメの元素分析値

Ultimate analysis (wt% d.a.f.)			ash (wt% d.b.)
C	H	O (diff.)	
49.6	5.9	44.5	0.08

4.2.2 固相の熱分解と揮発成分の高温での熱分解

上記の試料を、図4.2に示す二段反応器を用いて無触媒で熱分解を行った。下側反応器の温度特性は図 4.1 に示すシャフト炉の固相に、上側反応器は気相に対応させている。反応器は内径 10.7 mm, 上段, 下段ともに加熱部長さ 140 mmのSUS316 製反応管である。雰囲気ガスとしてN₂を下段反応器の下部から 0.33–0.53 ml (STP)・s⁻¹で供給し、熱分解の開始に先立ち上段反応器を 700–900℃に加熱した。0.3 gの試料を充填した下段反応器を 30 K・min⁻¹で 600℃まで加熱し、3 min保持することで試料の熱分解を行った。生成した揮発成分は高温の上段反応器を通過することによりさらに二次反応が進行し、バイオマスの熱分解時に生成するチャーは下段反応器内に残存した。反応器外に排出された揮発成分のうち、タールおよび大部分の水は内部にガラスウールを充填し氷水に浸したトラップによって捕集した。残りの水、炭化水素ガス (HCG), CO, CO₂, H₂はテドラーバッグに捕集し、Porapak TypeQ, Molecular Sieve 5Aカラムを用いてガスクロマトグラフ(島津製作所;GC-14A)により同定・定量を行った。チャー、コーク収率はそれぞれ下段反応器, 上段反応器の重量分析により定量した。水は、GC-TCDを用いたガス分析とカールフィッシャー水分計 (MKS-510N; 京都電子工業)を用いたタール分析により定量した。タールは物質収支より決定した。OV-17 カラムを用いてガスクロマトグラフによりタルの代表的な組成の分析を行った。

熱分解と同様に、試料の下段での熱分解で生成する揮発成分の水蒸気改質

を図 4.2 に示す反応器を用いて行った．上段反応器と下段反応器の接合部から水を $0.6\text{--}4.5\text{ g}\cdot\text{hr}^{-1}$ で供給することにより改質を行った．水供給管は内径 1 mm の SUS316 製で，あらかじめ電気炉で高温に加熱することにより反応器内に水蒸気を供給した．生成物は，上記の高温熱分解の場合と同様に分析を行った．

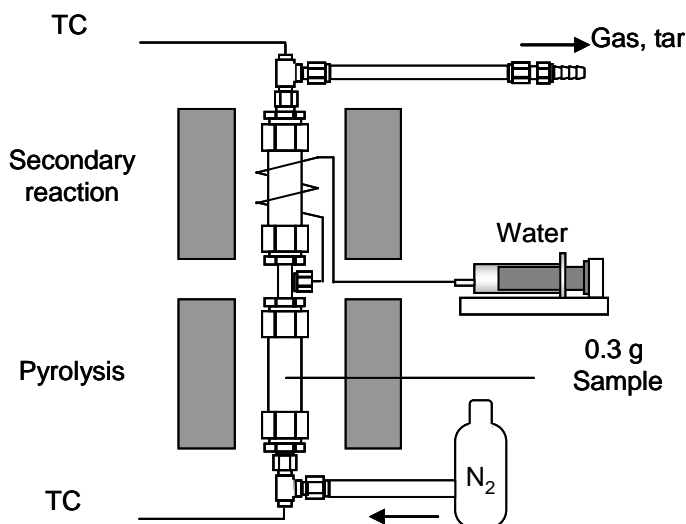


図 4.2 二段反応器の概略

4.2.3 プラスチックの迅速熱分解

高温域での熱分解挙動を精確に解析するため，キューリーポイントパイロライザ（CPP，JHP-22；日本分析工業）を用いてプラスチックの迅速熱分解を行った．装置の概略を図 4.3 に示す．約 1 mg の試料をキューリーポイント 485，590，670，764，920，1040℃の各温度のパイロヒールに包み，石英製反応管に入れて 10.0 s 加熱した．生成物のうちタールは反応管内壁に付着し，ガス成分は直接ガスクロマトグラフに導入され Porapak TypeQ カラムを用いて分析を行った．タールは反応管の重量分析により定量した．

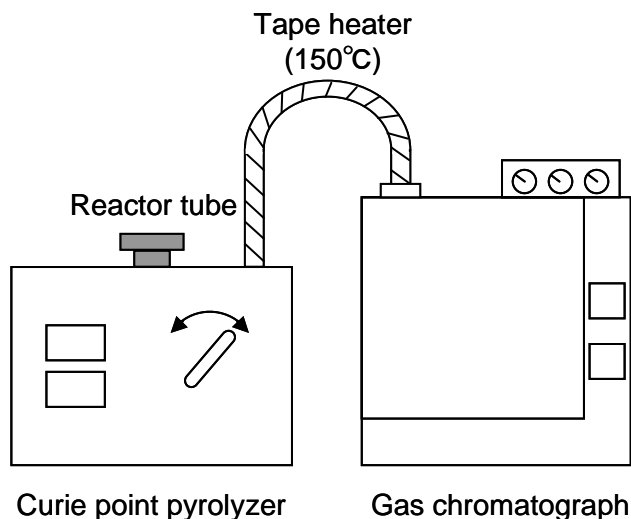


図 4.3 キューリーポイントパイロライザと直結されたガスクロマトグラフの概略

4.2.4 二段反応器を用いた短滞留時間での高温熱分解

バイオマスの熱分解生成物の分布は昇温速度によって変化するため、シャフト炉および二段反応器で進行する高温熱分解の反応挙動の解析を行うにはCPPを用いた迅速熱分解は適当ではない。そこで、二段反応器の下段でバイオマスの低速熱分解によって発生した揮発成分を N_2 流量 $5 \text{ ml (STP)} \cdot \text{s}^{-1}$ で上段反応器に供給することによって、上段反応器での滞留時間を短くし揮発成分の二次的気相反応の進行を抑制した。分析方法は、上述した高温熱分解の場合と同様に行った。

4.3 結果と考察

4.3.1 プラスチックの熱分解で生成する揮発成分の高温熱分解

最初に、各プラスチックを二段反応器で熱分解し、各温度での生成物分布

および加成性について検討を行った．図 4.4 にPE, PP, PSの各プラスチックを 700–900°Cで熱分解した場合およびCPPを用いて 590°Cで迅速熱分解した場合の生成物分布を示す．590°Cで迅速熱分解した場合に、いずれのプラスチックも揮発してタール・ワックス状物質と少量の炭化水素ガスに分解した．一方、二段反応器を用いて高温熱分解を実施した場合には、上段反応器で二次的気相反応が進行することでタール・ワックス状物質が分解し多量の炭化水素ガスが生成した．PE, PPを熱分解した場合には 700~900°Cで生成したタールは薄い黄色であったのに対し、PSの場合にはタールは黒褐色であり、濾過によってコークが分離された．PE, PPの場合に生成したコークは、PSの場合とは異なりタール中に同伴しておらず、上段反応器の管壁に付着したものである．これらの結果からPSとPE, PPの間でコークの生成メカニズムが異なることが示唆される．すなわち、PSの場合にはベンゼン環の縮合によりコークとガスへの二極化が進行しているのに対して、PEおよびPPの場合にはタールからのコーク化に加えて、炭化水素ガス、特にエチレンやアセチレン由来ラジカルなどのC₂ガスに由来するコークが生成したものと推測される．また、PE, PPの場合の生成物分布は 900°Cでコークの生成とともにガス収率が減少しているのに対し、PSの場合には 900°Cでガス生成物の減少がみられないことから、コーク生成の機構が異なることが確認できる．Mastral¹⁾はHDPEを 800, 1000°Cで熱分解した際にそれぞれ約 8, 50 wt%の芳香族成分が生成すると報告している．これらの結果は、本研究でPEを 900°Cで熱分解した場合にコークが 35.1 wt%生成したことに対応している．両者の違いは、反応器内表面の反応性の違いから説明される．本研究では反応器としてステンレス管を、Mastralらは石英管を使用している．ステンレス管は石英管よりも反応性が高いため、触媒作用によってコーク生成反応を促進し、生成物を芳香族炭化水素からコークに移行させたものと考えられる．

次に、プラスチックの混合が熱分解に及ぼす影響を検討した．通常、PSを他のプラスチックに添加して低温で熱分解することで分解反応が促進されることが知られている²⁾．この効果は、PSがラジカル供与剤として反応することにより、単独の条件ではラジカル生成量の少ないほかのプラスチックの

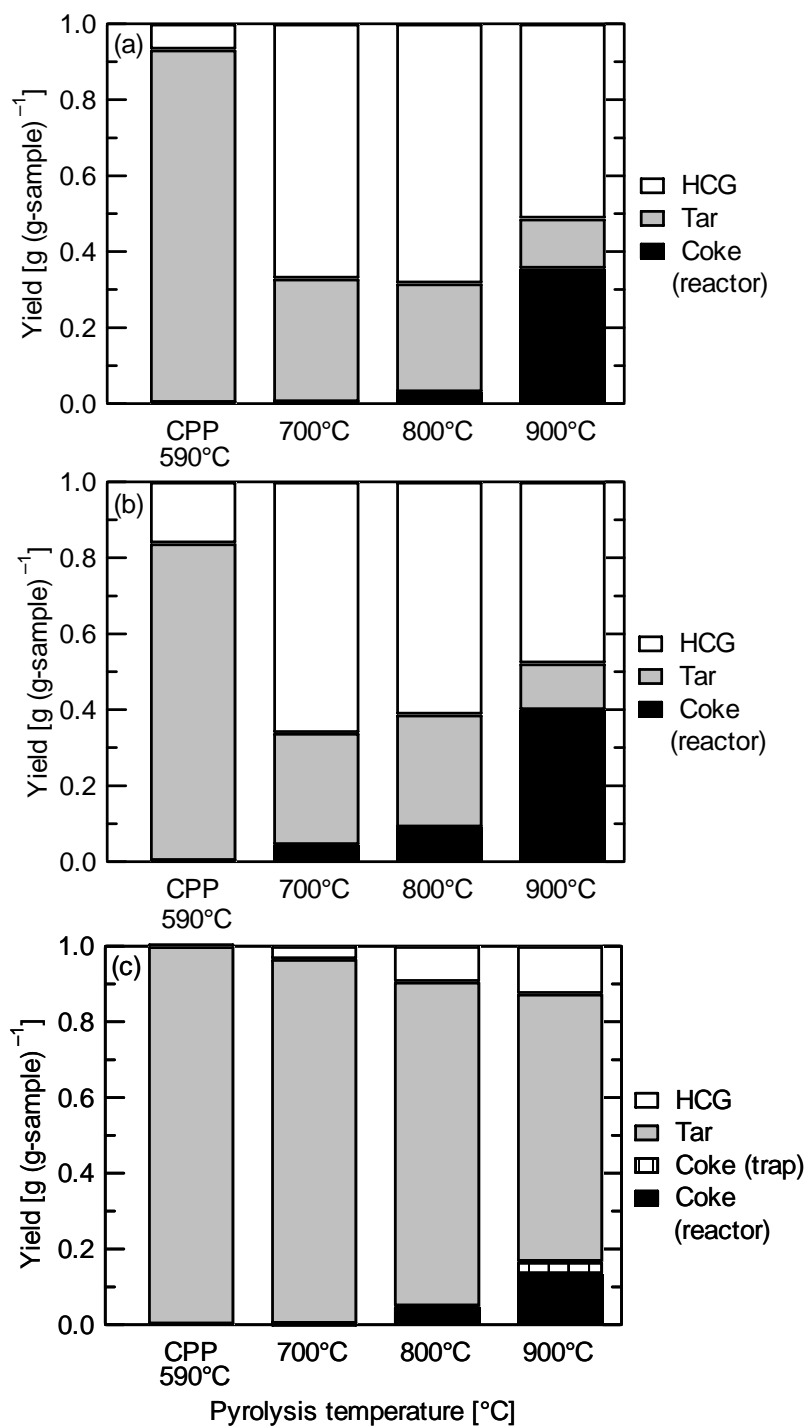
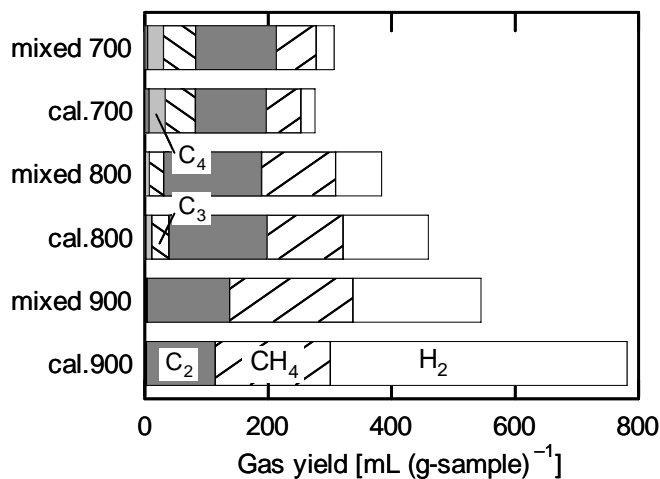
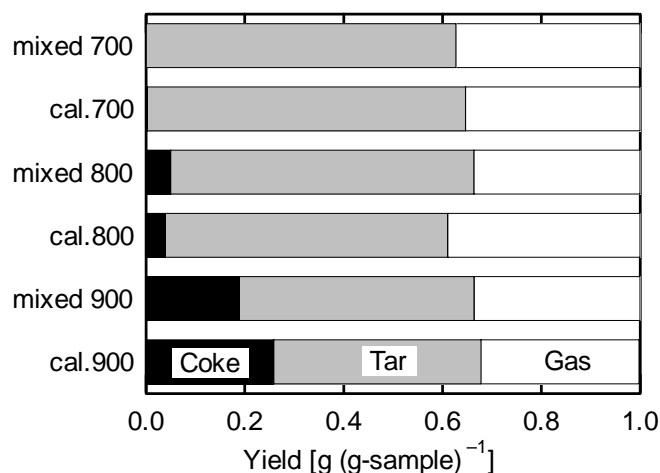


図 4.4 各プラスチックの熱分解で生成する揮発成分を上側反応器で高温熱分解したときの生成物分布：(a) PE, (b) PP, (c) PS

反応開始剤として作用することによる。図 4.5 に PE, PS の各プラスチックを重量比 50%で混合し，二段反応器を用いて熱分解したときの生成物収率を示す。今回行った条件では，エチレン以外の炭化水素ガス収率に混合の大きな影響は見られなかった。これは，今回実行した条件が反応が迅速に進むの



(a) ガス収率



(b) 生成物分布

図 4.5 PE と PS の高温熱分解における混合の影響

(mixed : 実際の混合熱分解, cal : 各プラスチックの単独熱分解の平均)

に十分な高温であったためであると考えられる。混合の影響が確認されるのは比較的温和な条件であり、我々も 500℃で行った実験では PS と PP の熱分解促進効果を確認した。しかし、500℃程度の温度では生成物の大部分がタールもしくはワックス状物質であり、熱分解があまり進行しない。そのため、ラジカル供与プラスチックの添加によりそれらの分解が促進される。それに対し、高温でのプラスチックの熱分解では、最も分解性の低い PE でも熱分解が活発に進行し、タール成分は即座に分解して安定なガス成分になるため、熱分解時の混合の影響が少なかったものと考えられる。一方、900℃ではエチレン収率が増加し、コーク、水素収率が減少するという影響が生じている。これは、ほかの熱分解反応が一次反応である一方で、エチレンからコークを生じる反応



が二次反応である³⁾ことに由来すると考えられる。すなわち、PSを添加することでPE由来の揮発成分が希釈され、反応器内でエチレン濃度が減少する。この効果が二次反応であるエチレンからのコーク生成を抑制する原因となったものと推測された。

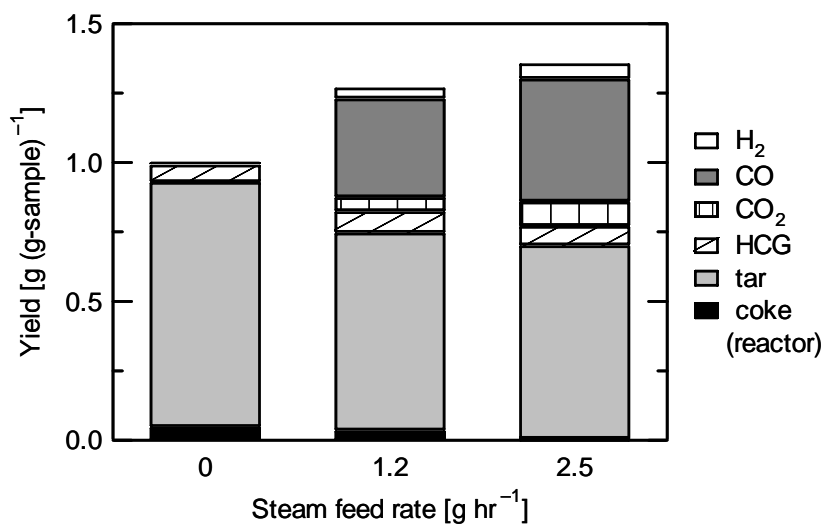
4.3.2 プラスチックから生成する揮発成分の水蒸気改質

前節までは熱分解に関しての二次的気相反応の挙動を検討してきたが、実際の分解炉では水蒸気が存在することも多い。そこで、気相での水蒸気改質の反応性について検討した。図 4.6 に二段反応器を用いて 800, 900℃でPSの水蒸気改質を行った結果を示す。いずれの温度でも、水蒸気供給速度を増加させるにつれてコーク、タール収率が減少し、H₂, CO収率が増加した。なお、水蒸気改質の場合に物質収支が 1 を超えているが、これは反応で水を消費してH₂, COを生成しており、明らかに水蒸気ガス化が進行していることを示している。コーク収率に着目すると、900℃でスチームを 1.2 g・hr⁻¹添加することにより、タールが 20%強減少しているのに対しコークは約 75%も減少した。このタールの著しい減少の原因として、水蒸気の添加および改質ガスの生成

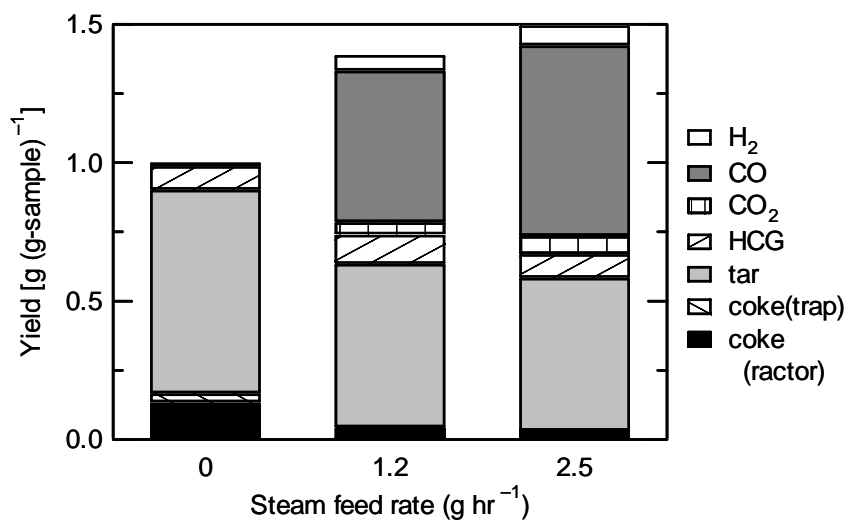
によってキャリアガスが増加し、反応器内での滞留時間が減少することにより芳香環の縮合が抑制されたこと、あるいは水蒸気改質によって、コーク源となるPS中の炭化水素が分解されたことが考えられる。そこで、キャリアガスの滞留時間に対する影響を確認するために水蒸気流量 $2.5 \text{ g}\cdot\text{hr}^{-1}$ の条件でのキャリアガス ($\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$) に相当する N_2 流量 $77 \text{ ml}\cdot\text{s}^{-1}$ で実験を行ったところ、水蒸気改質ではなく通常の熱分解とほぼ同じ結果が得られた。二段反応器での実験は下側反応器で生成した熱分解生成物をサンプルとして上側へ供給していることから非定常であり、実験条件から滞留時間を評価することは難しい。そこで、後述するシミュレーションを用いて反応管内の最小滞留時間を計算した。結果を表 4.2 に示す。水蒸気改質と熱分解を比較すると、滞留時間とコーク収率の間に明確な関連性は見られなかった。このことから、単純に水蒸気改質によりタールおよびコークが分解し、それに伴いコーク生成量が減少したことが示唆される。ここで、水蒸気改質によって生成した CO および CO_2 量から、水蒸気改質に由来する H_2 量を推算した。水蒸気改質によってPSモノマーが消費された場合、 CO の 1.5 倍量の H_2 が生成する。計算の結果、 H_2 生成量は CO 、 CO_2 量から計算される水蒸気改質と高温熱分解で得られる H_2 の和よりも、水蒸気供給速度 $1.2 \text{ g}\cdot\text{hr}^{-1}$ で $3.6 \text{ mmol}\cdot(\text{g-sample})^{-1}$ 、 $2.5 \text{ g}\cdot\text{hr}^{-1}$ で $4.2 \text{ mmol}\cdot(\text{g-sample})^{-1}$ 少なかった。これは、 H_2 を生成する芳香族炭化水素およびコークがタール・コークの水蒸気改質の進行に伴って減少したためである。

PSと同様にPE、PPから生成する揮発成分の水蒸気改質を行った結果を図 4.7 に示す。PSの場合と同様、これらの揮発成分の水蒸気改質でも 900°C でのコーク収率が減少した。PE、PPの場合には、コークはタール中の芳香環からだけではなくタールが分解したエチレンからも生成する。そのため、タール・コークが水蒸気改質によって分解されることで、炭化水素ガスおよびコークの収率が減少したものと考えられる。なお、どのプラスチックの場合にも水蒸気改質によって CO 生成量は大きく増加したが、ポリオレフィンの場合には H_2 生成量は水蒸気供給速度によらずほぼ一定であった。これは、 H_2 はコーク生成の副生物として生成するのと、水蒸気改質によって生成する 2 通りの反

応経路があるので、これらの反応がバランスしたことによって熱分解と水蒸気改質での H_2 収率の差が小さかったものと考えられる。

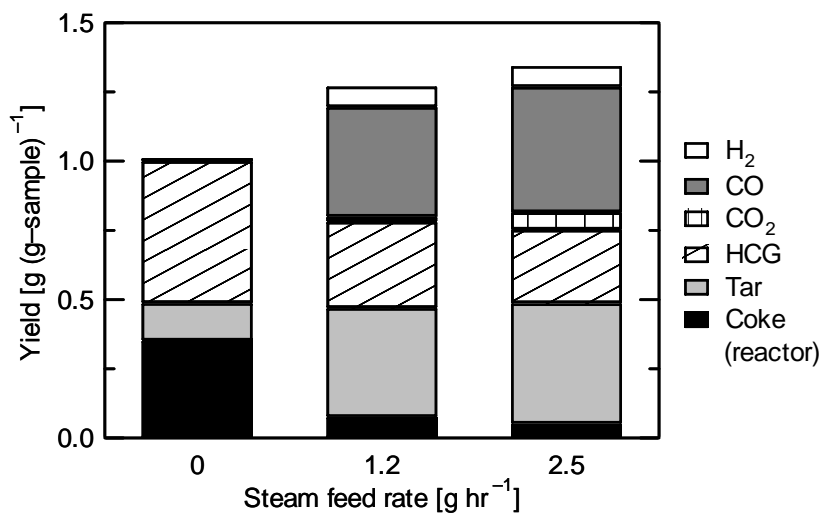


(a) 800°C

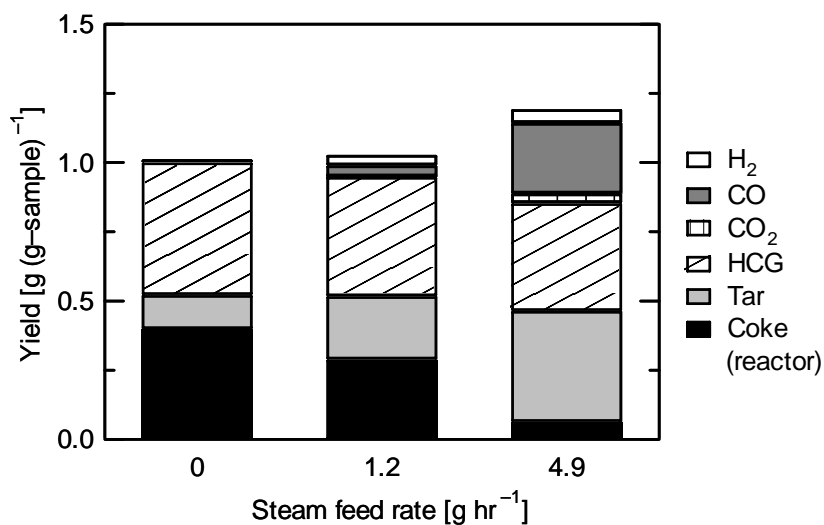


(b) 900°C

図 4.6 PS から生成する揮発成分を水蒸気改質したときの生成物分布



(a) PE から生成する揮発成分の水蒸気改質



(b) PP から生成する揮発成分の水蒸気改質

図 4.7 揮発成分を 900℃で水蒸気改質したときの生成物分布 (PE と PP)

表 4.2 PS 由来の揮発成分を水蒸気改質したときの滞留時間とタール・コーク収率の関係

N ₂ feed rate [ml・min ⁻¹]	32	77	20	20
H ₂ O feed rate [g・hr ⁻¹]	0	0	1.2	2.5
Residence time [s]	1.94	1.34	1.36	0.97
Sum of tar and coke [wt%]	87.4	87.4	60.2	54.9

4.3.3 バイオマスから生成する揮発成分の高温熱分解

前節まで、雰囲気ガス中に水蒸気の存在する場合としない場合でプラスチックから生成する揮発成分の高温での分解挙動について検討を行った。次に、プラスチックの場合と同様に、二段反応器を用いてウメから生成する揮発成分の高温熱分解および水蒸気改質を行った。800℃で水蒸気流量の影響を検討した結果を図 4.8 に示す。水蒸気流量が増加しているにも関わらずガス生成物の比率は一定であり、またガス生成物の総量は減少している。水蒸気の添加によって水蒸気改質の進行が促進されるのであればH₂、CO収率が増加するはずであり、この結果は水蒸気改質が進行するのに十分な量のH₂Oがサンプル自身の熱分解によって供給されていることを示唆している。ガス生成物の総量が減少しているのは、H₂Oの添加によってキャリアガスが増加して滞留時間が減少したことによる。以上の結果から生成物収率に水蒸気供給量が影響を及ぼさないことがわかったので、図 4.9 に示すように 700–900℃で水蒸気を供給せずに高温熱分解を行った。チャーは熱分解終了後も下側反応器内に残存した残渣であり、上側反応器に供給された揮発成分の一部はコークに転化した。700℃で 23.8%生成したH₂Oが 900℃で高温熱分解を行うことで 7.6%に減少している。同時に、高温となるにしたがってH₂、CO収率が増加しており、バイオマスの熱分解で生成する水を利用して無触媒で水蒸気改質が進行していると判断できる。また、高温では炭化水素ガス収率も増加しており、水蒸気改質だけでなくクラッキングによるタールの分解が進行していること

が示唆される．また、800℃以上では上側反応器の管壁にわずかにコークが析出した．

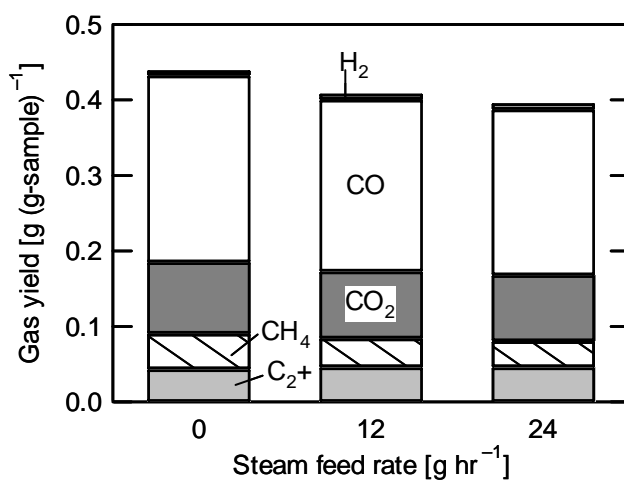


図 4.8 ウメから生成する揮発成分を 800℃で水蒸気改質した際のガス収率

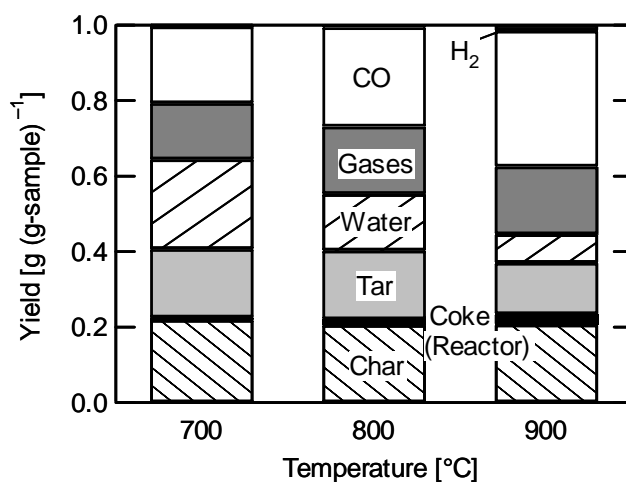


図 4.9 ウメの高温熱分解における生成物分布
(下側反応器：600℃，N₂：0.53 ml (STP)・s⁻¹)

初期熱分解を変化させることなく揮発成分の二次的気相反応における反応挙動をより詳細に分析するため、雰囲気ガスである N_2 流量を $0.53 \text{ ml (STP)} \cdot \text{s}^{-1}$ から $5.0 \text{ ml (STP)} \cdot \text{s}^{-1}$ に変更し、短い滞留時間での生成物分布を調べた。結果を図 4.10 に示す。図からわかるように、 600°C まではガス収率に大きな変化は見られないが、 700°C で CO 、 C_5 ガス収率が大きく増加した。ここで、 C_5 ガスは 4-メチル-1-ヘキセンである。 CO はバイオマス中の含酸素官能基の分解によって、また 4-メチル-1-ヘキセンはセルロースモノマーの環状構造の開裂およびメチル基の転位によって生成したものと考えられる。タールと水蒸気が同時に存在しても水蒸気改質が進行しない下側反応器内での 350°C での熱分解の場合とは異なり、 700°C では H_2O が比較的活性であることから、高温熱分解中に生成するラジカル分子と反応することによってタールの水蒸気改質が進行する。以上述べてきたように、トルエンなどを用いた一般的な水蒸気改質とはことなり無触媒で水蒸気改質が進行した原因として、タールの分子構造に起因する熱的な不安定性によりタール分子が開裂し、高活性な脂

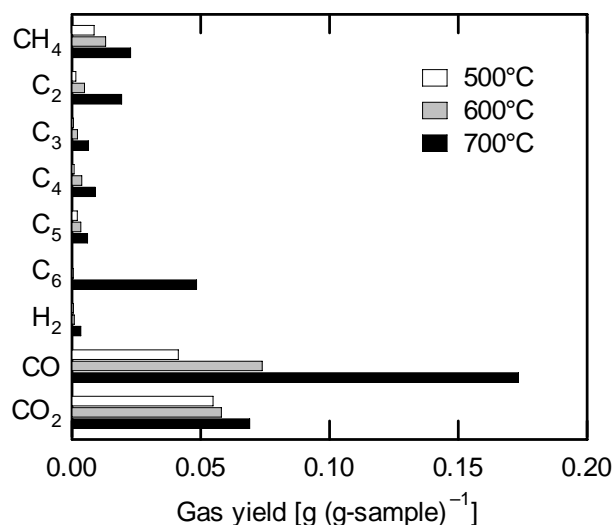


図 4.10 滞留時間を短縮したときのウメの高温熱分解における生成物分布
(下側反応器： $30 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ で 600°C まで昇温， N_2 ： $5.0 \text{ ml (STP)} \cdot \text{s}^{-1}$ ，
滞留時間： 700°C で 6.1 s から 0.65 s に短縮)

肪族ラジカルの状態となるため水蒸気改質が進行したものと考えられる。この結果より、通常の操作では閉塞トラブルの原因となるタールも、タールを生成した気相が高温に設定できれば、触媒を用いることなく低分子化が可能であることが示された。

4.4 バイオマス・プラスチック混合物の熱分解モデルの構築

4.3 までにバイオマス、プラスチックの気相での二次的熱分解、水蒸気改質反応の挙動を検討した。得られた実験結果を実際の熱分解炉へ適用していくには、二次的気相反応を定量的に記述することが必要である。そこで、ランピングモデルに基づいて上述の実験データをもとに速度解析を実施し、その有効性を検討した。

4.4.1 反応量論式

まず、気相反応モデルでの反応量論式について述べる。熱分解中に同時に進行するすべての反応を考慮した反応モデルを構築することは事実上不可能であるため、多くの研究で熱分解反応はランピングモデルを用いて記述されている⁴⁻⁵⁾。バイオマスの熱分解モデルの多くは、成分間の影響は無視できるものとして扱っている⁵⁻⁶⁾。加えて、今回の温度条件ではプラスチック間の相互作用は存在しないことが確認されており、プラスチックとバイオマス間の相互作用も存在しない⁷⁻⁸⁾。また、バイオマス中に存在する灰分は水蒸気改質、クラッキング等のタールの分解に対して触媒作用を示す可能性があるが、本研究で想定しているシャフト型熱分解炉では固相温度は気相温度に比べて著しく低い。そのため、揮発成分が高温で存在しても固相に存在する灰分は低温であり、タールの分解反応に対して触媒作用を呈しないと考えられる。以上を考慮すると、PE、PP、PS、バイオマスの各成分の反応挙動を代数的に加算することにより、全体の熱分解挙動を表現することができる。先に述べた実験結果を元に、反応中の熱分解生成物として次の12種類の成分を考慮する、

今回解析を実施した温度域での熱分解モデルを構築した．考慮した成分はポリオレフィンから生成する脂肪族タール，PSから生成する芳香族タール，バイオマスから生成するタール，BTX， CH_4 ， C_2H_4 ，HCG（ CH_4 ， C_2H_4 を除いた C_2H_6 および $\text{C}_3\text{--C}_5$ の炭化水素ガス）， H_2 ， H_2O ， CO ， CO_2 ，コークである．簡単のため，生成物分布から平均値として脂肪族タールを $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ ，芳香族タールを C_8H_8 ，バイオマスから生成するタールを $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ ，BTXを C_6H_6 ， C_2H_6 を含めたHCGを C_3H_6 によって代表した．今回用いた二段反応器およびパイロットスケールのシャフト炉いずれの場合も重質タールは生成しなかったことを確認している．プラスチック由来タールはもっとも構造の似ている原料プラスチックの単量体および低重合体によって代表した．また，バイオマス由来タールの元素組成は熱分解生成物中の各元素の物質収支によって推定した．

このような設定のもと，バイオマスとプラスチックの熱分解のどちらも初期熱分解と二次的気相反応の2つによって表現し，図 4.11 に示す 12 成分によって構成される反応経路を提案した．ここで，図中の破線は初期熱分解を，実線は二次的気相反応を示す．モデル中のこれらの反応経路に対する反応式を以下のように仮定した．

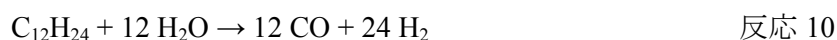
初期熱分解反応



ここで S_i は乾燥固体原料（ $i = \text{PE, PP, PS, バイオマス}$ ）， P_{ji} は生成物（ $j = \text{C}_{12}\text{H}_{24}, \text{C}_8\text{H}_8, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_6, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_3\text{H}_6, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{コーク}$ ）を表す．

二次的気相反応





Mengらは、触媒存在下の熱分解で生成物の組成を予測する反応モデルを報告しており、軽質炭化水素ガスや H_2 のランピング方法の点などで本研究と異なっている⁹⁾。我々の対象としている反応条件は彼らの報告よりも高い温度域であり、比較的炭化水素ガス収率が低く H_2 、 CH_4 等の低分子ガスが多く生成する。そのため、分子量の小さな分子に焦点を当てるほうが、生成物分布をより正確に表現するためには好ましい。

4.4.2 反応速度式

次に、反応モデルで記述した各反応の速度式を決定した。初期反応は瞬間的に反応が終了するとしているため、初期熱分解時に原料 m から生成する中間生成物 P_{jm} の収率 f_{jm} [$\text{mol} \cdot (\text{g-原料})^{-1}$] は、CPPおよび低滞留時間での高温熱

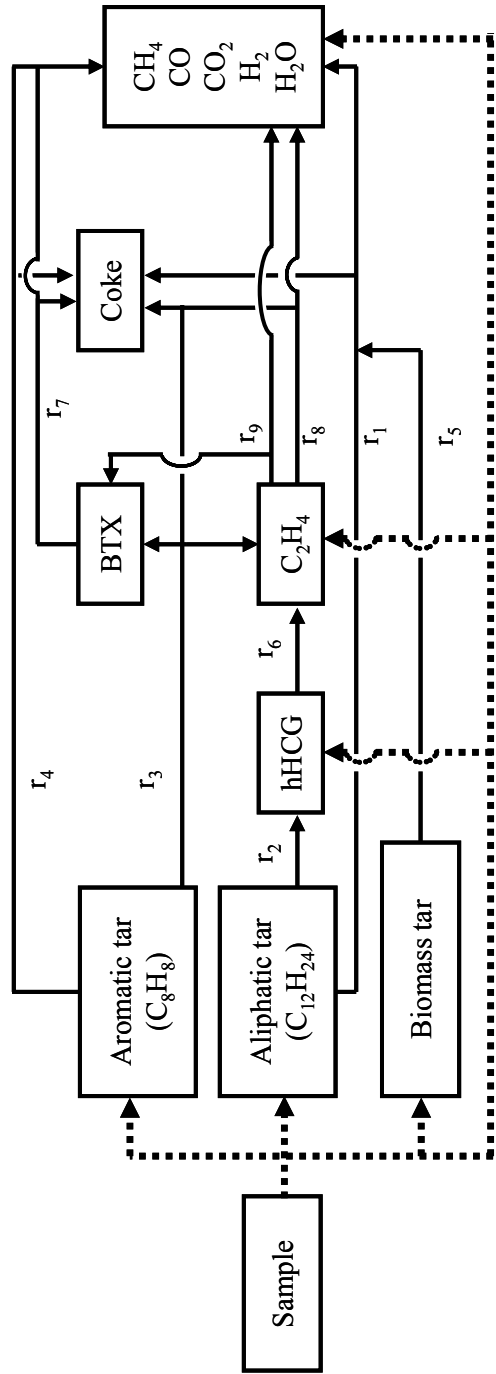


図4.11 提案した熱分解モデルにおける各成分の反応経路. 破線: 初期熱分解, 実線: 二次的気相反応. 他に, $C_{12}H_{24}$, C_8H_8 , $C_6H_4O_2$ の各タールの水蒸気改質が進行する.

分解の結果から実験的に求めた. C_6H_6 , CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 , H_2 , CO , CO_2 の f_{jm} は Hill の式, 指数関数, ガウス分布のいずれかの温度の関数として図 4.12 に示すように相関した. $C_{12}H_{24}$, C_8H_8 , $C_6H_4O_2$, バイオマスの熱分解で生成する H_2O の f_{jm} は

$$f_{C_{12}H_{24}PE,PP} = [1 - (16f_{CH_4PE,PP} + 28f_{C_2H_4PE,PP} + 42f_{C_3H_6PE,PP})]/168 \quad (4.3)$$

$$f_{C_8H_8PS} = [1 - (16f_{CH_4PS} + 28f_{C_2H_4PS} + 42f_{C_3H_6PS} + 78f_{C_6H_6PS})]/104 \quad (4.4)$$

$$f_{C_6H_4O_2biomass} = [n_C - (f_{CObiomass} + f_{CO_2biomass} + f_{CH_4biomass} + 2f_{C_2H_4biomass} + 3f_{C_3H_6biomass} + 6f_{C_6H_6biomass} + f_{charbiomass})]/6 \quad (4.5)$$

$$f_{H_2Obiomass} = [n_O - (f_{CObiomass} + 2f_{CO_2biomass} + 2f_{C_6H_4O_2biomass})] \quad (4.6)$$

で与えられる. ここで n_C はバイオマス 1 g 中に存在する炭素原子数 [$\text{mol} \cdot (\text{g-バイオマス})^{-1}$], $f_{charbiomass}$ はバイオマス 1 g から生成する熱分解チャー中に存在する炭素原子数 [$\text{mol} \cdot (\text{g-バイオマス})^{-1}$], n_O はバイオマス 1 g 中に存在する酸素原子数 [$\text{mol} \cdot (\text{g-バイオマス})^{-1}$] である. $C_{12}H_{24}$, C_8H_8 の f_{jm} は物質収支から計算し, バイオマスから生成する H_2O および $C_6H_4O_2$ の場合には各元素の収支から計算した.

二次的気相反応は反応 1~7 を不可逆一次反応と仮定し, 反応速度式を次のように表した.

$$r_i = k_i C_s \quad (i = 1-7) \quad (4.7)$$

ここで C_s は反応種濃度, k_i は反応 i の速度定数を表す. 反応 8~13 は二次反応と仮定した. 各反応の速度式は以下のように表される.

$$r_8 = k_8 C_{C_2H_4}^2 \quad (4.8)$$

$$r_9 = k_9 C_{C_2H_4}^2 \quad (4.9)$$

$$r_{10} = k_{10} C_{C_{12}H_{24}} C_{H_2O} \quad (4.10)$$

$$r_{11} = k_{11} C_{C_8H_8} C_{H_2O} \quad (4.11)$$

$$r_{12} = k_{12} C_{C_6H_4O_2} C_{H_2O} \quad (4.12)$$

$$r_{13} = k_{13} C_{CO} C_{H_2O} \quad (4.13)$$

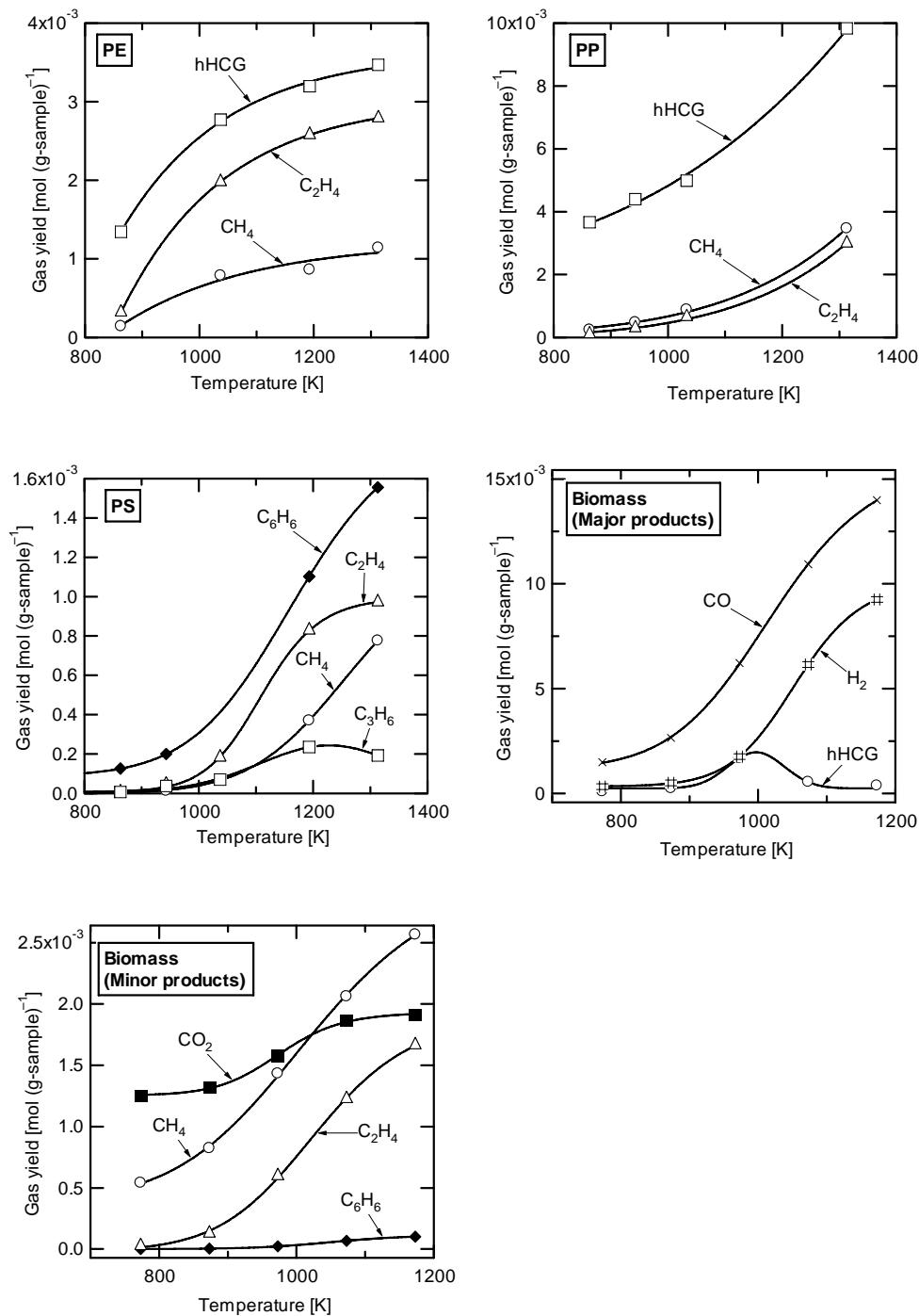


図 4.12 初期熱分解反応における生成物収率

$$r'_{13} = k'_{13} C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2} \quad (4.14)$$

反応 i の速度定数はアレニウス式で表現できるものとした．

$$k_i = k_{oi} \exp(-E_i/RT) \quad (4.15)$$

ここで k_{oi} は頻度因子， E_i は活性化エネルギー， R は気体定数， T は絶対温度を表す．

4.4.3 設計方程式

次に，前節までで示した量論関係と反応速度式を用いて二段反応器での設計方程式を導出した．本章の反応系は回分式反応器を用いており，上側反応器は一定温度で保持されるものの下側反応器が加熱されるにつれて非定常状態で熱分解が進行する．二段反応器の下側部を揮発成分の発生部とみなし，TGAを用いて $30 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ で測定した重量減少曲線に従って揮発成分が上側反応器に供給されるものと仮定した．そのため下側反応器の設計方程式は検討せず，上側反応器底部での境界条件が経時変化するものとして表現した．複数のプラスチックを混合して熱分解した場合，初期熱分解温度に影響を及ぼし重量減少温度がシフトすることから，本来はこの影響を考慮する必要がある．しかし，実際に行った実験で二次的気相反応の生成物には混合の大きな影響は見られなかったことから，その効果は簡単のため無視できるものとした．下側反応器で生成した揮発成分は，図 4.13 に示す温度分布を持つ上側反応器の $z = 0 \text{ m}$ にて二次的な高温熱分解が始まり，上側反応器を通過するにしたがって二次的気相反応が進行するものとした．言い換えれば，上側反応器に供給される揮発成分の重量は重量減少曲線によって決定され，その組成は上側反応器下端の温度によって決定される．

上側反応器では気相押し出し流れを仮定し，設計方程式を導出した．初期反応は瞬間的に進行するものとしているため，初期反応によって生成する f_i は設計方程式の境界条件として与えられる．以上より，各成分の設計方程式は以下のように表される．

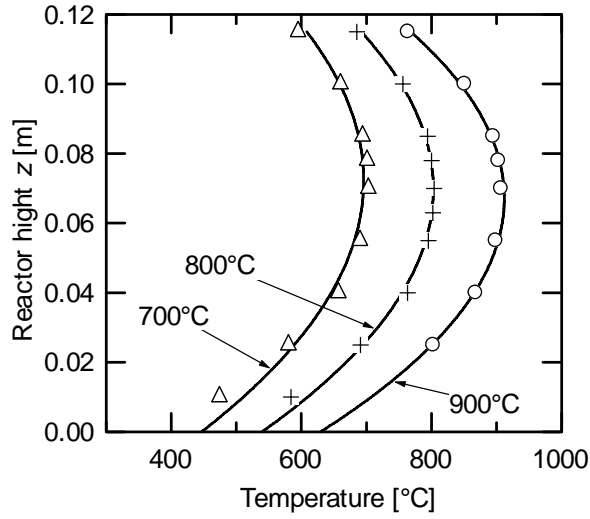


図 4.13 上側反応器の温度分布

$$dF_{C_{12}H_{24}} / dz = (-r_1 - r_2 - r_{10})S \quad (4.16)$$

$$dF_{C_8H_8} / dz = (-r_3 - r_4 - r_{11})S \quad (4.17)$$

$$dF_{C_6H_4O_2} / dz = (-r_5 - r_{12})S \quad (4.18)$$

$$dF_{C_6H_6} / dz = (r_3 - r_7 + r_9)S \quad (4.19)$$

$$dF_{CH_4} / dz = (6r_1 + 2r_4 + r_5)S \quad (4.20)$$

$$dF_{C_2H_4} / dz = \left(\frac{1}{2}r_3 + \frac{3}{2}r_6 - 3r_8 - 3r_9\right)S \quad (4.21)$$

$$dF_{C_3H_6} / dz = (4r_2 - r_6)S \quad (4.22)$$

$$dF_{H_2} / dz = (3r_7 + 6r_8 + 3r_9 + 24r_{10} + 12r_{11} + 6r_{12} + r_{13} - r'_{13})S \quad (4.23)$$

$$dF_{H_2O} / dz = (-12r_{10} - 8r_{11} - 4r_{12} - r_{13} + r'_{13})S \quad (4.24)$$

$$dF_{CO} / dz = (2r_5 + 12r_{10} + 8r_{11} + 6r_{12} - r_{13} + r'_{13})S \quad (4.25)$$

$$dF_{\text{CO}_2} / dz = (r_{13} - r'_{13})S \quad (4.26)$$

$$dF_C / dz = (6r_1 + r_3 + 6r_4 + 3r_5 + 6r_7 + 6r_8)S \quad (4.27)$$

ここで、 F_j は生成物 j のモル流量、 z は反応器の軸方向長さ、 S は反応器断面積である。

上記の設計方程式の $z = 0$ の境界条件は

$$F_j = f_j(T)W(t) \quad (j : \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2 \text{を除く})$$

$$F_j = C_j \quad (j : \text{H}_2\text{O} \text{および} \text{N}_2)$$

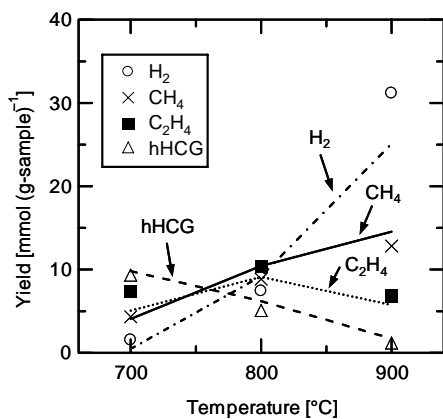
ここで $W(t)$ は固体原料の重量減少曲線から計算される揮発成分の重量供給速度、 t は時間、 C_j は雰囲気ガス成分 j のモル供給速度である。

実際に反応器内の温度を測定した結果、半径方向の温度差は無視でき、軸方向に図 4.13 に示す温度分布を持つことが確認された。そこで、一次元の温度分布を持つ反応器としてシミュレーションを行うこととした。本節では温度分布を指定しており、簡単のためエネルギー収支式は考慮していない。

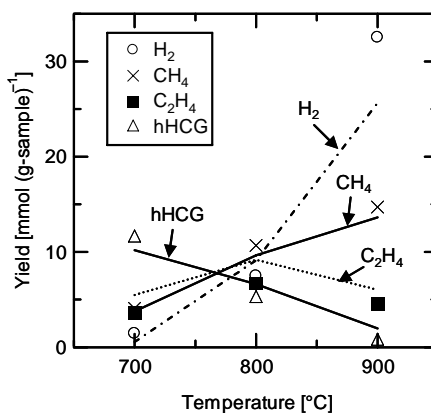
Visual Basic for Application (VBA)を用いて以上の方程式の数値計算を行った。

4.4.4 反応速度定数の決定

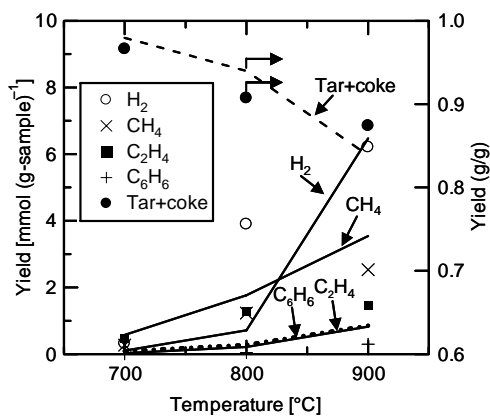
ランピングモデル中の各反応の頻度因子および活性化エネルギーを求めた。 E_{13} および E'_{13} は文献より引用した¹⁰⁾。他の速度定数については、初期値を入力してシミュレーションを行い、実験結果と計算値の誤差が最小となるように Marquardt 法を用いて最適化を行った。表 4.3 に得られた速度定数を示す。また、図 4.14 に生成物分布に対する実験条件の影響について示す。ほとんどの生成物について、実験結果とシミュレーションから得られた曲線は良好な一致が得られた。しかし、バイオマスから生成する CO_2 やPEから生成する C_6H_6 のような収率の低い成分の場合は実験結果をあまりよく再現できていない。これは、収率の小さい生成物よりも収率の大きい生成物の最適化を重視した結果であり、得られる生成物分布を実用的に推測するには必要な近似である。PEから生成する C_2H_4 収率が、コーク生成のため 900°C で大きく減



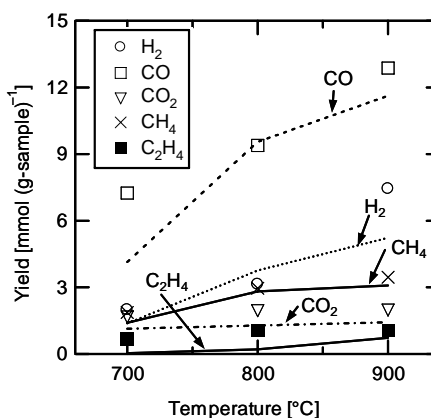
(a) PE



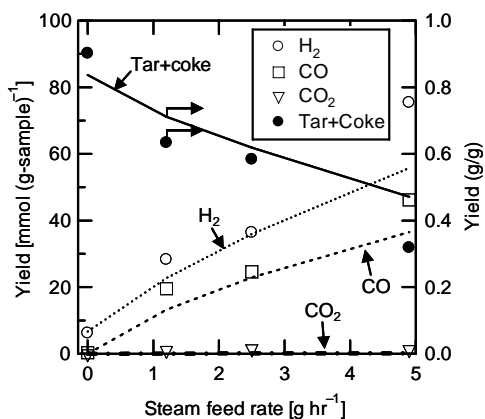
(b) PP



(c) PS



(d) バイオマス



(e) PS の水蒸気改質

図 4.14 シミュレーションのフィッティング結果

表 4.3 フィッティングによって決定された反応速度定数

	Freq factor k_{0i} ($\text{s}^{-1}, \text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Activation energy E_i (kJ mol^{-1})
k_1	1.19×10^9	182
k_2	5.05×10^4	91
k_3	2.55×10^9	223
k_4	9.08×10^3	106
k_5	2.54×10^6	132
k_6	3.34×10^5	111
k_7	3.03×10^4	96
k_8	1.08×10^8	172
k_9	1.62×10^5	132
k_{10}	2.38×10^{10}	226
k_{11}	6.72×10^{10}	230
k_{12}	2.12×10^7	172
k_{13}	6.17×10^2	115
k'_{13}	2.15×10^4	147

少している曲線がシミュレーションによってよく再現されている。また、PEから生成するhHCGが温度とともにほぼ線形に減少している様子も再現できている。バイオマスの熱分解での生成物のうち、 CO_2 を除く H_2 , CH_4 , CO の各ガス成分はよく再現されている。

モデル中の各反応の活性化エネルギーは、PSモノマーからのベンゼン生成反応を除けば大小関係が文献とよく一致している¹¹⁻¹²⁾。この原因は以下のよう考えられる。PSタールの高温熱分解で設定されている反応経路の数は非常に少なく、他の反応の不整合性が反応3に現れた。PSから生成する揮発成分の高温熱分解での生成物分布を考慮すると、図4.4および5.12からわかるように反応3の生成物収率は反応4よりも小さいため、反応3の寄与は小さいと判断することができる。また、ポリオレフィンを経由してベンゼン、コークがアセチレンおよびそのラジカルから生成することを考えると、反応8, 9はこれらの反応を正確に表現できていないと考えられる。しかし、本質的にランピングモデルは主要な生成物の見かけの反応速度を表現する手法であるので、アセチレンラジカルの生成とベンゼン生成をまとめた反応式

として反応 9 によって表現している．Aguado ら¹¹⁾はポリオレフィンから芳香族化合物が生成する反応の活性化エネルギーは $185\text{--}224\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であると報告している．この値から判断すると，本章でのベンゼンおよびコーク生成反応の活性化エネルギーは妥当な値であると判断できる．このように，提案したモデルおよび決定した反応速度定数は混合物の高温熱分解プロセスでの生成物分布をおおよそ予測できており，提案した反応モデルが妥当であることが示された．

4.5 シャフト炉への適用

4.5.1 シャフト炉のシミュレーション条件の決定

前節までで決定した反応モデルおよび速度定数を実際のシャフト炉のパイロットプラントへ適用し，気固向流接触方式を取る実際のプロセスでの効率的な運転に関わる条件の評価を行った．シャフト炉のサイズは内径 0.80 m ，長さ約 2.0 m であり，炉内の廃棄物の充填率は低く，下部から高温ガスを一様に吹き込むため半径方向の温度分布は無視できる．一方，軸方向には気相，固相それぞれ温度分布を持ち，気相固相間で熱の授受があるため，その温度分布は操作条件によって変化する．標準のシミュレーション条件として，実機でのデータから図 4.15 に示す温度プロファイルを設定した¹³⁾．この反応器でのシミュレーションは，これまでに求めた反応モデルにシャフト炉の装置モデルを組み合わせることによって実施できる．シャフト炉内での反応場を想定すると，固体試料は図 4.16 に示すように固相温度で重量減少曲線にしたがって熱分解し，揮発成分が気相に移動する．その後気相の各位置に相当する温度で高温熱分解が進行し，炉上部へ吹き抜ける．これらの仮定に基づき，シャフト炉の設計方程式は

$$\frac{\partial F_j}{\partial z} = \sum_m f_{jm}(T) W_m(T) \frac{\partial T}{\partial z} + \sum_{i=1}^{13} a_{ij} r_i S \varepsilon \quad (4.28)$$

によって表される．ここで $W_m(T)$ は固体原料の重量減少曲線および固相温度

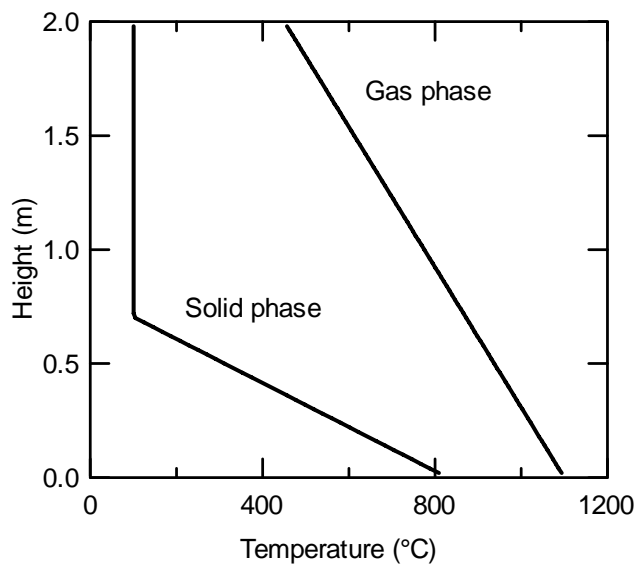


図 4.15 シミュレーションを実施したシャフト炉内の標準温度分布

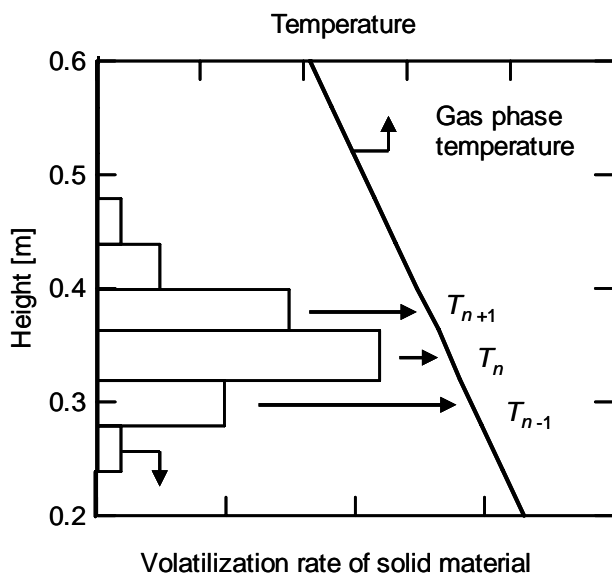


図 4.16 装置モデル中での揮発成分の移動の模式図：重量減少曲線にしたがって固相温度で生成した揮発成分は気相に移動し，二次的気相反応が進行する。

分布から計算される固相からの揮発成分の重量供給速度 ($\text{g-feedstock K}^{-1}$), ε は空隙率 (-)である. その他の操作条件については, 混合廃棄物の供給速度は $114.8 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$, バイオマスとプラスチックの重量比を 50 : 50, PE, PP, PS の 3 種のプラスチックの重量比を 2005 年の国内生産量から 40 : 35 : 25¹⁴⁾, 固体原料の含水率を 0.30 と決定した. シャフト炉内の熱損失は実機での実験結果より 15%とした. シャフト炉から排出されたチャーおよび改質ガスの一部を酸素で燃焼し, 高温ガスとして炉内にリサイクルした. 炉下部から供給されるリサイクルガスの燃焼ガスの組成は, H_2O , CO_2 , N_2 のモル比で 2/3/1 であった. これらの条件と式 5.27 を用いて, 炉内のエンタルピー収支を満たすように炉出口の生成物収率と気相温度のシミュレーションを行った. 具体的には, まず図 4.15 に示す温度分布のうち入口ガス温度と固相温度分布を固定し, 出口ガス温度を仮定して直線の気相温度分布を設定する. このように決定した温度分布で反応が進行するとして反応シミュレーションを行い, 得られた生成物からシャフト炉入口と出口でのエンタルピー収支を取る. このとき収支が一致しなければ出口ガス温度を変更して同様の計算を行い, 試行計算によって最終的な出口ガス温度と生成物分布を決定した.

4.5.2 高温供給ガス中の N_2 含有量の影響

まず, 熱分解炉に供給する高温燃焼に用いる助燃ガスの影響を検討した. 酸素によって熱源を燃焼した場合の H_2O , CO_2 , N_2 の組成は, 上述したように 2/3/1 である. 一方, 空気を用いた場合には, H_2O , CO_2 , N_2 の比率は 2/3/15.05 となる. このように, 炉内に供給する高温ガスの組成は助燃ガスによって大きく異なり, 生成物分布に大きな影響を及ぼすと考えられる. これら 2 種の燃焼ガスを用いてシャフト炉を加熱した場合の生成物分布に対する影響について検討を行った. このとき, 燃焼ガスの総流量は炉内エンタルピー収支を満足するように試行計算を行い, 酸素燃焼の場合に $2.51 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$, 空気燃焼の場合に $3.32 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$ であった. 図 4.17 にシミュレーションによって得られた生成物分布とガス組成を示す. 棒グラフ上の温度はガス出口温度を示してい

る。グラフ中の収率は投入原料基準（含水）の正味の生成物収率を示しており、炉下部から供給された高温ガス中の各成分の供給量は除外されている。酸素燃焼したガスを供給した場合には、空気燃焼した場合のそれよりも H_2 、 CO 収率が増加した。一方、炭化水素ガス、タール、コーク収率は減少した。これは、酸素燃焼によって得られた燃焼ガスは N_2 ガスによって希釈されていないため、水蒸気濃度が高く水蒸気改質に好ましい組成であったことに起因する。また、図 4.18 に酸素燃焼を行った場合のシャフト炉内各成分流速を示す。炉底から供給された水蒸気は、固相の熱分解で生成するタールの改質によって消費され、その後高さ 0.7 m 以上で固相の乾燥に伴って流量が増加してい

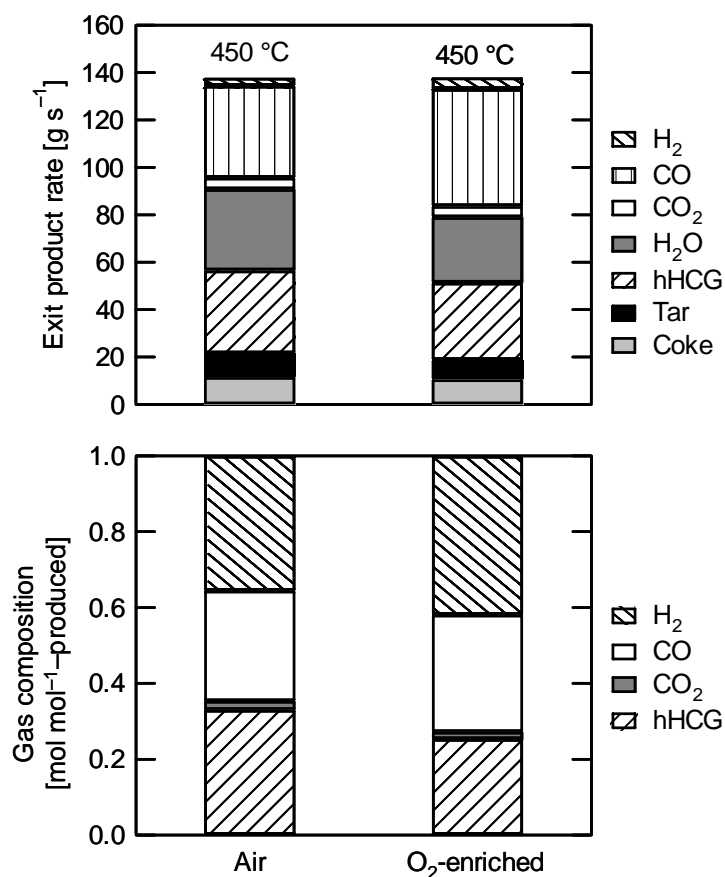


図 4.17 助燃ガスの組成が生成物分布に及ぼす影響（入口ガス温度：1100°C，
燃焼ガス総流量 酸素燃焼： $2.51 \text{ mol mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，空気燃焼： $3.32 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ）

る．反応の大部分は固相の熱分解で揮発成分が生成した後、ごくわずかの範囲で完結している様子が確認できる．これらの結果より，通常予測されるように，酸素燃焼したガスを供給した方がシャフト炉の熱効率が高い．しかし，酸素富化空気の製造には多大なエネルギーコストがかかるため，このプロセスは製鉄所などの酸素製造プラントに併設されることが望まれる．以上より酸素燃焼ガス供給時の優位性が確認できたので，以下では酸素燃焼による高温ガスを供給した場合について検討を行った．

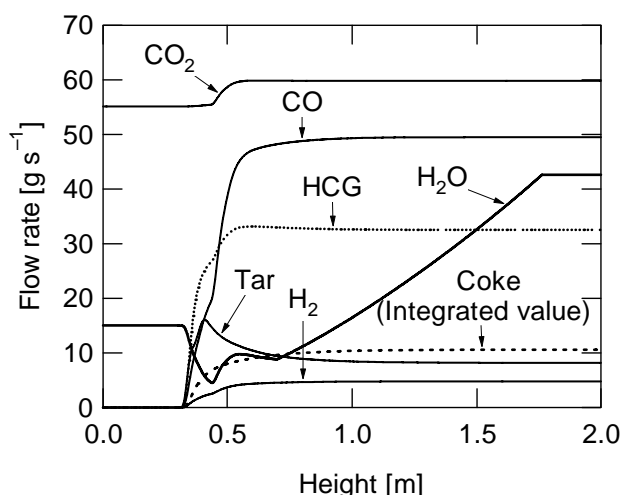


図 4.18 シャフト炉内の各成分の流速分布
(コークは炉底からの積算生成量を表す)

4.5.3 入口ガス温度の影響

次に，炉下部の入口ガス温度を変更し，気相温度分布が生成物分布に及ぼす影響について検討を行った．図 4.19 に，パイロットプラントで想定される範囲で入口ガス温度を変更した場合の生成物分布を示す．ここで，燃焼ガスの総流量および組成は前節の酸素燃焼ガス供給の場合に用いた値で固定しているため，炉内のエネルギー収支により，出口ガス温度は設定値である 450℃ から図内に示すように変化した．入口温度の上昇とともに，H₂，CO，コーク

収率が増加し H_2O 、炭化水素、タール収率が減少した。また、入口温度 1000, 1050, 1100, 1150 $^{\circ}\text{C}$ の場合の冷ガス効率はそれぞれ 62.0, 65.0, 66.9, 67.6% であり、気相温度が高い場合に冷ガス効率が低いという結果が得られた。これは、気相温度が高温の場合にタールのクラッキング、水蒸気改質等の分解反応がより進行し、ガス成分の収率が増加したためである。これらの結果より、シャフト炉を用いた廃棄物からのタールの発生を抑制しエネルギー回収効率を高める上で、気相温度が重要な因子であることがわかる。

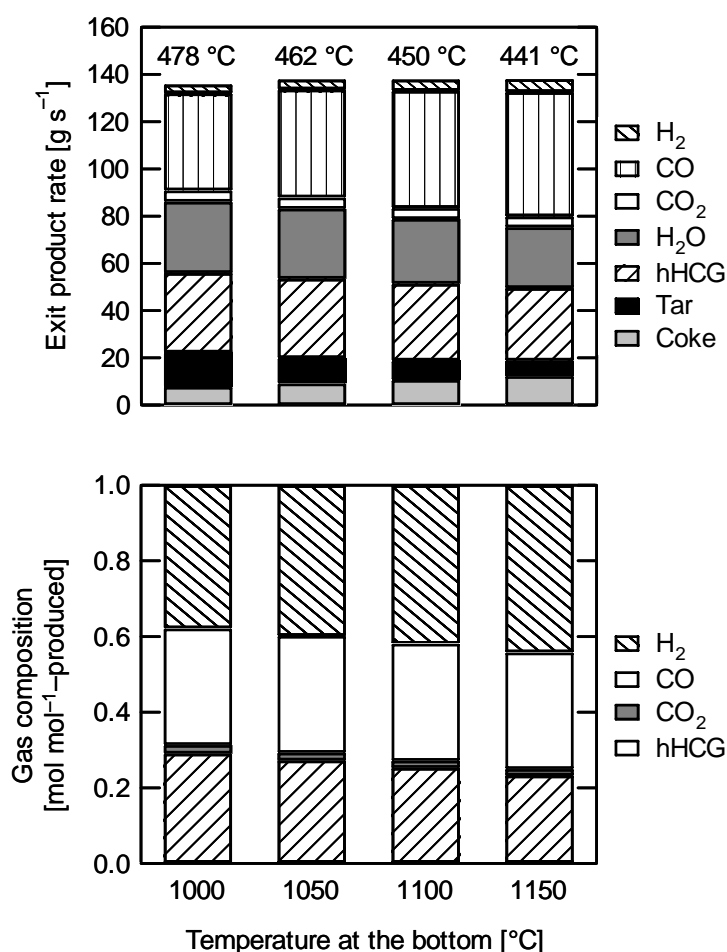


図 4.19 入口ガス温度が生成物分布に及ぼす影響（燃焼ガス：2.51 mol・s⁻¹）

4.5.4 水蒸気供給量の影響

前節で気相温度の影響を検討したが、タールは水蒸気改質反応によって分解することから、燃焼ガス以外に水蒸気を供給することによって水蒸気改質を促進し、ガスへの転換率を増加できる可能性がある。そこで、ガス入口から新たに水蒸気を付加した場合の影響を検討した。結果を図 4.20 に示す。予想に反して、水蒸気供給量の増加とともにわずかながら H_2 、 CO 収率が減少

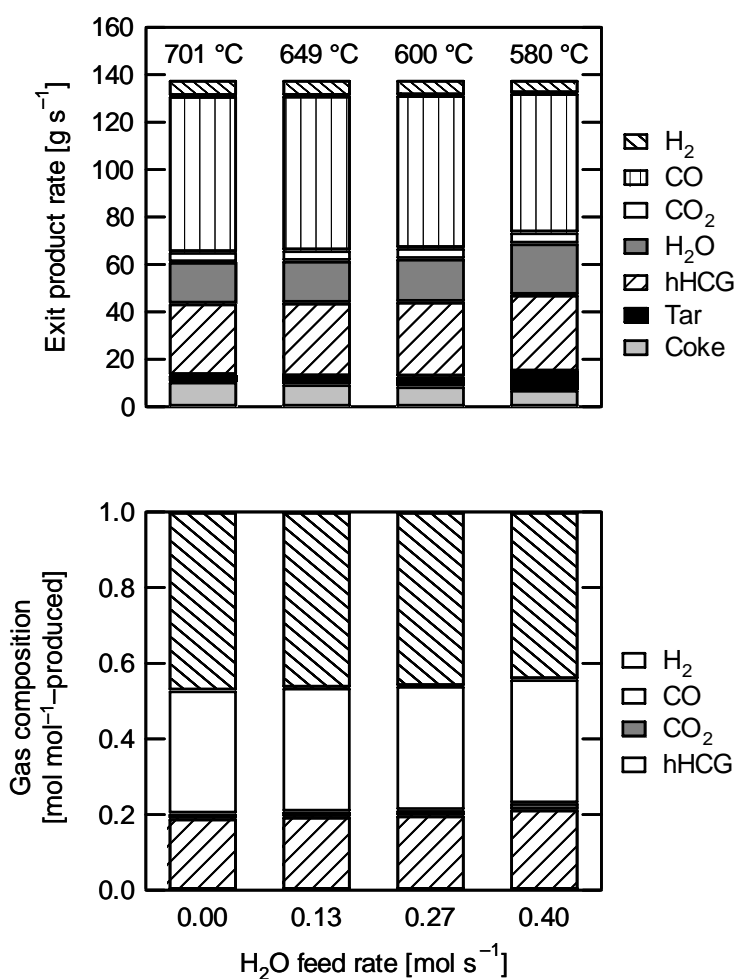


図 4.20 水蒸気供給速度が生成物分布に及ぼす影響 (燃焼ガス : $6.0 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$)

した．この結果は，気相の水蒸気濃度が増加したにも関わらず水蒸気改質反応が抑制されたことを示唆している．一連のシミュレーションでは炉内のエネルギー収支を満足するように気相温度分布を変更しており，図中に示すように水蒸気供給量が増加するほど，エンタルピー収支の関係からガス出口温度が低下した．水蒸気供給量よりも気相温度分布の影響のほうが大きいので，このような結果が得られたと判断できる．また，供給ガスを変化させて炉内滞留時間の影響を検討するシミュレーションを行ったが，水蒸気供給速度の場合と同様に温度の影響が大きく，滞留時間の影響を検討することはできなかった．

以上の結果より，水蒸気量の影響を検討するためには他の条件を一定にする必要がある．そのため，水蒸気供給速度とともに燃焼ガス供給速度を変化させて炉内温度分布を一定に保つようにし，シミュレーションを行った．図 4.21 に，水蒸気／燃焼ガスをそれぞれ 0/6.0, 0.13/6.8, 0.27/7.6, 0.40 mol・s⁻¹/8.3 mol・s⁻¹で供給したときの生成物分布を示す．水蒸気供給速度とともにH₂, CO 収率が増加し，H₂O, タール，コーク収率が減少した．水蒸気供給量が多い場合には気相でタールの水蒸気改質が進行してタールが分解されるため，タールからコークに転化する量が減少することでコーク収率も減少したものと考えられる．この結果は，温度分布の影響を排したときに燃焼ガス以外からの水蒸気付加によってわずかに水蒸気改質が促進されることを示している．また，炉内で生成するH₂Oの収率はバイオマスの熱分解と固相の乾燥で得られるH₂O量の和（2.44 mol・s⁻¹）よりも少なく，水蒸気改質によって消費されていることから改質反応が進行していることが確認できた．このように，水蒸気改質によって 2-4sでタールが効果的に減少できると推定された．しかし，燃焼ガス以外に水蒸気を供給した場合にはエネルギー収支が崩れるため，炉内の熱効率を最大にするH₂O供給速度が存在すると考えられる．

以上の向流接触操作での各条件の影響を表 4.4 にまとめた．冷ガス効率から評価すると，今回シミュレーションを行った条件の範囲ではH₂O供給速度の効果は 0.5%の差であり，あまり影響しなかった．それに対して，助燃ガスの種類および入口ガス温度は冷ガス効率を約 5%変化させており，これらは

プロセス操作上重要な因子であると判断できる。特に，入口ガス温度は容易に変化させることのできるパラメータであり，タールを分解して H_2 ， CO 等の高カロリーガスを回収するためには気相温度を高温に保つことが最も重要な運転条件であることが明らかになった。

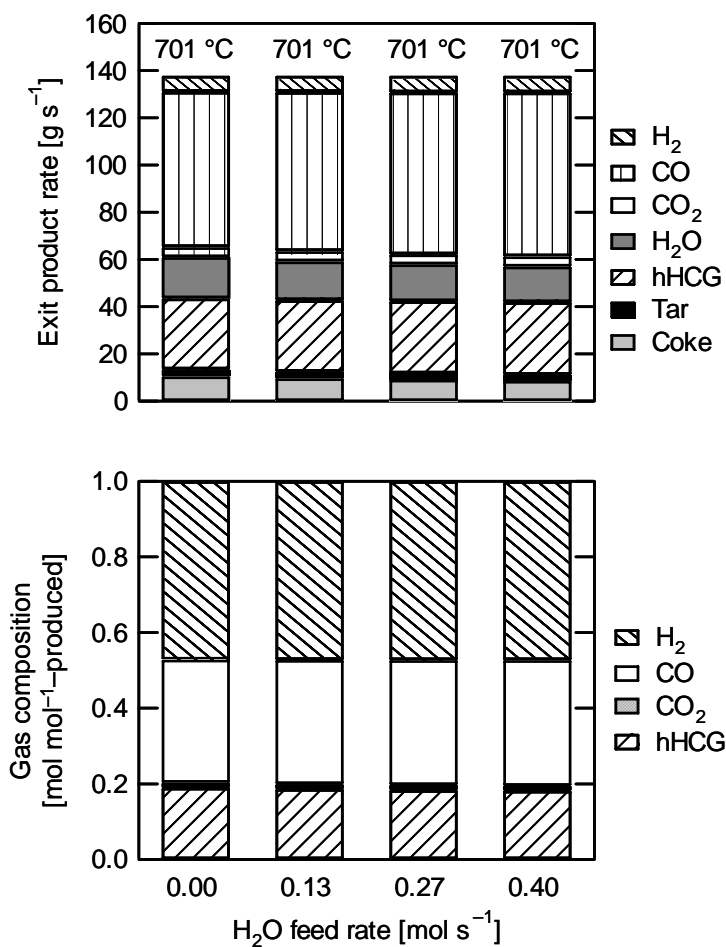


図 4.21 水蒸気供給速度が生成物分布に及ぼす影響

(水蒸気/燃焼ガス : 0/6.0, 0.13/6.8, 0.27/7.6, 0.40 mol・s⁻¹/8.3 mol・s⁻¹)

表 4.4 向流接触操作の各条件のまとめ

Operating condition		Outlet gas temperature	Cold gas efficiency
		[°C]	[-]
Combusting gas	Air	450	62.5
	O ₂	450	66.8
Inlet gas temperature [°C]	1000	478	66.3
	1050	462	68.8
	1100	450	70.5
	1150	441	71.3
H ₂ O feed rate [mol s ⁻¹]	0.00	701	74.5
	0.13	701	74.9
	0.27	701	75.0
	0.40	701	74.9

4.5.5 気・固相の接触方式による影響

向流接触方式の効果を確認するため、向流および並流でのシミュレーションの比較により気固相間の接触方式の違いによる生成物分布への影響を検討した。並流接触のシミュレーションでは気固相ともに炉上部から下部へ移動するものとし、炉下部での燃焼等によって下部ほど高温になるものと想定している。並流接触での固相温度分布は向流接触の場合と同じものとして設定した。また、両方式で生成した揮発成分が通過する気相の最高温度は同じ値とした。気相固相並流接触では、固相の乾燥で生成した水蒸気はその後の水蒸気改質反応で消費されるため、向流接触とはかなり異なる結果となりうる。そのため、単純に二つの接触方式を比較することは難しい。そこで、向流接触の場合に固相の乾燥で生成する量に等しい水蒸気を燃焼ガスとともに下部から供給し、水蒸気濃度の影響を打ち消した。ここで、向流接触で固相から蒸発した水蒸気は水蒸気改質反応に寄与しないことを確認している。各操作での生成物収率を表 4.5 に示す。表より、まず最も特徴的なことは、向流接触ではタール収率が大きく減少していることである。これに伴って、H₂, CO

が多く生成した。一方，コークの生成量は両接触形式とも同程度であった。この結果より，向流接触ではタールの水蒸気改質が大きく進行していることがわかる。この原因は水蒸気改質と熱分解・コーク化の活性化エネルギーの違いによる。水蒸気改質反応の活性化エネルギーはコーク化，タールの分解の活性化エネルギーよりも大きいため，高温で相対的に大きく反応する。向流接触では固相から生成したタールは直接高温の気相に移るため，タールの分解よりも水蒸気改質が進行する。一方，並流接触の場合には徐々に温度が上昇するため，タールの分解・コーク化が進行する。以上の理由により，向流接触の場合にはタールの水蒸気改質により好ましい温度分布となっていることがわかる。

表 4.5 向流，並流接触操作での生成物分布

	H ₂	CO	CO ₂	HCG	Tar	Coke
	Yield (g s ⁻¹)					
Countercurrent	6.6	65.9	4.8	31.0	6.4	6.2
Concurrent	5.1	53.2	4.6	29.1	15.8	5.8

4.6 結言

本章では，実機開発が実施されている気固向流接触方式のシャフト型熱分解炉を想定し，合理的な操作法について検討した。まず，シャフト炉の特徴的な温度分布を模した二段反応器を提案してバイオマスとプラスチックから生成する揮発成分の気相での反応挙動を検討した。本章で示した結果から高温の気相でタールがコーク化および水蒸気改質によって分解されることが確認され，シャフト炉の持つ温度分布，すなわち部分的に存在する極めて高い気相温度の効果によりタール生成量が抑制されることが確かめられた。二段反応器を用いて得られた実験結果に基づいて混合物の熱分解モデルを提案し，速度解析により反応速度定数を求めた。提案したモデルおよびこれらのパラメータを実シャフト炉の装置条件に適用してシミュレーションを行った結果，このプロセスが高カロリーガスの回収に有効であることが示された。また，

各種運転条件の評価を行った結果、冷ガス効率の高い運転には気相温度が最も大きな影響を及ぼすことがわかった。加えて、本プロセスでは原料の流動化を行わない固定床であることから原料を破砕せずに供給することが可能であり、破砕コストがかからない。以上より、提案したプロセスは高い熱およびエネルギー効率を持ち、廃棄物処理に適していることが示された。

文献

- 1) Mastral, J. F., C. Berrueco and J. Ceamanos, *Energy Fuels*, **20**, 1365–1371 (2006).
- 2) Ciliz, N. K., E. Ekinici and C. E. Snape, *Waste Manage.*, **24**, 173–181 (2004).
- 3) Snow, R. H., and H. C. Shutt, *Chem. Eng. Prog.*, **53**, 133M–138M (1957).
- 4) Ng, S., J. Wang, Y. Zhu, L. Zheng, F. Ding, L. Yang and S. Yui, *Energy Fuels*, **16**, 593–600 (2002).
- 5) Radmanesh, R., Y. Courbariaux, J. Chaouki and C. Guy, *Fuel*, **85**, 1211–1220 (2006).
- 6) Branca, C., C. D. Blasi and R. Elefante, *Energy Fuels*, **20**, 2253–2261 (2006).
- 7) Matsuzawa, Y., M. Ayabe and J. Nishino, *Polym. Degrad. Stab.*, **71**, 435–444 (2001).
- 8) Hasegawa, I., F. Nakanishi, Y. Ohmukai and K. Mae, *Proceedings of 3rd International Symposium on Feedstock Recycling of Plastics*, 35–42 (2005).
- 9) Meng, X., C. Xu, J. Gao and L. Li, *Appl. Catal., A*, **301**, 32–38 (2006).
- 10) 丸山英夫, 加藤俊二, 廻信康, 竹田誠, 植田昭雄, 山田陸雄, 西田隆弘, *化学工学会エネルギー部会シンポジウム講演論文集*, **1**, 3–6 (2001).
- 11) Aguado, R., M. Olazar, M. J. San José, B. Gaisán and J. Bilbao, *Energy Fuels*, **16**, 1429–1437 (2002).
- 12) Aguado, R., M. Olazar, B. Gaisán, R. Prieto and J. Bilbao, *Chem. Eng. J.*, **92**, 91–99 (2003).

- 13) 新日本製鐵株式會社 編；平成 17 年度エネルギー使用合理化社会基盤材料関連技術等開発費補助事業試験研究成果報告書 補助事業名：事前炭化式ガス化溶融炉プロセスの開発, p.133 (2006).
- 14) 経済産業省経済産業政策局調査統計部 編；化学工業統計年報, p.32, 財団法人 経済産業調査会 (2006).

第5章 バイオマス・プラスチック混合物の原料及びチャー組成推定法の開発

5.1 緒言

近年、日本の廃棄物処分場は逼迫しつつあり、廃棄物処理が重要な社会問題となっている。その対策として1995年に容器リサイクル法が、1998年に家電リサイクル法が施行され、再生資源となりうる廃棄物をリサイクルすることにより、焼却・埋立て処分される量を減少させる活動が盛んとなっている。しかし、回収されたもののうちプラスチックを再資源化するには分離コスト、分解・再成型のためのエネルギーなど種々の問題があり、直接資源化されている割合は非常に少ない¹⁾。また、一般有機系廃棄物は紙、食品残渣、木材、プラスチックその他の材質からなり、現在は焼却および埋立てによってその大部分が処理されている。これらの廃棄物を効率的に処理しサーマルリサイクルを行う手段として、熱分解、ガス化の利用が検討されている。しかし、従来の焼却プロセスとは異なり、熱分解プロセスでは出口製品のエネルギーを保証する必要がある、入口原料組成の変化はゆゆしき問題である。通常の生産プロセスはプロセス操作条件で対応できる範囲内に原料品質を厳密に管理している。ところが、廃棄物処理プロセスにおいては入口組成の変動は大きく全く予測できないため、原料を調整する機能を付与することが求められる。そのためには、供給される廃棄物原料の組成を分析決定することが基本となる。

廃棄物はさまざまな物質の混合物であり、試料サイズも大きい。例えば、通常実施されている元素分析手法では、微粉碎、縮分操作で均一性は保てず、廃異物元素組成の平均値を示しているとはいえない。恐らく、平均値を出すには廃棄物ロットごとに数十点の分析が必要と考えられ、目まぐるしく変化する受入廃棄物に対して対応不可能である。

以上のことから、廃棄物を熱分解プロセスにおけるエネルギー回収資源と

するには簡便かつ精度よく廃棄物組成を評価，推定する新しい手法が必要である．その手法のポイントは，①簡便であること，②粗粉碎した程度の大きさのものをサンプリングして平均値が出ること，③混合物の平均物性だけでなく混合物中のバイオマスやプラスチックの含有量の情報も推定できることが望まれる．今，推定のための未知数を考えると，混合物に含まれる構成物の数，各元素組成と非常に多く，単一の分析では到底推定不可能である．①～③を満足するためには，簡便な操作で数多くの情報を得る手段を採用することが合理的である．この観点から，本章では，熱分解が原料に固有の生成物組成を示しかつ単純な操作で多くの情報を入手できること，発熱量と元素組成には定量的な関係があることに着目し，新たに考案した大量処理可能な二段熱分解装置で混合廃棄物を熱分解した生成物の分析と大量の試料の高位発熱量測定データから各試料含有量およびその組成を推定する方法を提案した．日本の一般廃棄物中に含まれるポリ塩化ビニル，PETの量は少ない²⁾ため，モデル物質として低密度ポリエチレン，ポリプロピレン，ポリスチレン，バイオマスの各試料を用いて分析を行い，上記の提案手法の有効性を検証した．

5.2 実験

5.2.1 実験試料

バイオマス試料として杉・桧・梅・米松・廃材・竹を，プラスチック試料として低密度ポリエチレン(PE, $M_w=50,000$; Scientific Polymer Products, Inc.)，ポリプロピレン(PP, $M_w=250,000$; Aldrich Chemical Company, Inc.)，ポリスチレン(PS, $M_w=225,000$; Aldrich Chemical Company, Inc.)を用いた．各バイオマス試料の元素分析値を表 5.1 に示す．バイオマス試料は数mm角に粗粉碎し，70℃で一昼夜真空乾燥させたものを用いた．

表 5.1 バイオマス試料の元素分析値

biomass	Ultimate analysis (wt% d.a.f.)			Ash (wt% d.b.)
	C	H	O(diff.)	
Japanese cedar	50.6	5.9	43.5	0.2
Japanese apricot	49.6	5.9	44.5	0.2
Douglas fir	49.0	5.9	45.1	0.3
Japanese cypress	49.7	5.9	44.4	0.1
Scrap wood	49.7	6.0	44.3	0.7
Bamboo	48.3	5.9	45.8	4.5

5.2.2 熱分解チャーの回収

上記のバイオマス試料, プラスチック試料およびそれらの混合物について, マッフル炉を用いて低速昇温熱分解を行いチャー収率を測定した. セラミックボートに試料約 0.4 g を乗せ, N_2 流量 $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 昇温速度 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ および $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ で熱分解を行い, 最終到達温度を Curie Point Pyrolyzer (CPP) を用いた熱分解実験の条件に合わせて $386, 485, 530^\circ\text{C}$ とした. 生成した残渣は重量分析により収率を測定し, 元素分析計 (ECS4010; costech instruments) を用いて元素分析を行った.

5.2.3 評価用熱分解装置によるガス分析

簡便に組成を評価する装置として, 図 5.1 に示す SUS316 製のガス流通型二段反応器を用いた. この装置では, 上段反応器は 700°C 一定に保ち, 下段反応器に仕込んだ試料を一定昇温速度で加熱し昇温過程で揮発するタール及びガスを, 順次, 上段反応器で分解して全量一括してガス捕集し分析する. 具体的には, 下側反応器に桧, 各プラスチックあるいはその混合物試料を 0.3 g 充填して雰囲気ガスとして N_2 を $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ で流通させ, $30 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ で 600°C まで昇温し 3 min 保持した. 生成した熱分解ガスは石英ウールを充填したトラップを通過させた後テドラーバッグを用いて全量捕集し, GC-TCD, FID

(GC-14A; 島津製作所) を用いて同定および定量を行った。

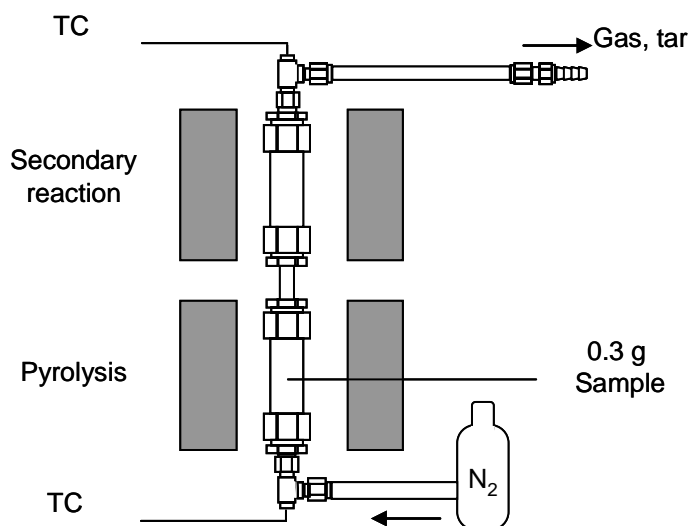


図 5.1 ガス流通式二段反応器の概略

5.3 結果および考察

5.3.1 二段反応器下部温度の決定

熱分解でのガス生成量などからプラスチックの含有量が推測可能か否かを検討するにあたって、熱分解条件として、ガス分析に下部熱分解の影響が出ない適切な温度を設定する必要がある。そこで、バイオマスとプラスチックの混合が生成チャー収率に及ぼす影響を検討し合理的な熱分解温度を決定した。杉あるいは廃材と PE あるいは PS を各 0.2 g ずつ混合した試料を 2.2 に示す実験方法で熱分解しチャーおよび残渣収率を測定した。また、各試料 0.4 g を単独の試料についても同様に熱分解を実施し、混合した場合と比較検討

した。単独試料の場合には式(5.1)を用いてチャー・残渣収率を算出し、混合試料の場合には式(5.2)により無水無灰基準のバイオマスのチャー収率に換算した。

$$\text{チャー・残渣収率} [\%] = \frac{\text{チャー・残渣重量}}{\text{試料重量}} \times 100 \quad (5.1)$$

$$\begin{aligned} \text{チャー収率} [\% - \text{バイオマス基準}] = \\ \frac{\text{チャー・残渣重量} - \text{プラスチック残渣重量}}{\text{バイオマス試料重量}} \times 100 \end{aligned} \quad (5.2)$$

ここで、(5.2)式の分子は実験で得られたバイオマス・プラスチック由来のチャー・残渣混合物の重量からプラスチックを単独で熱分解した場合の残渣重量を減じたものであり、相互作用が存在しない場合には式(5.1)で計算したバイオマス単独でのチャー収率に等しくなる。一方、試料間で何らかの相互作用が存在した場合には式(5.1)でのチャー収率に一致しない。このように実施した実験結果を図 5.2 に示す。PE は 386℃ではほとんど分解せず、530℃で完全に分解した。TGA を用いた分析では PE の熱分解速度が最大となるのは 475℃であり、485℃では図に示すように熱分解が進行していることからデータの妥当性が示されている。また、PS も 386℃ではほとんど分解していないが、485℃以上では完全に分解していることがわかる。このように、今回使用したプラスチック試料の場合には、いずれも熱分解完了時にチャーは残存しなかった。一方、バイオマスの場合には熱分解温度が高温になるほど炭化が進行し、チャー収率が小さくなっている。また、バイオマスとプラスチックを混合した場合、プラスチックの熱分解が進行しない低温の条件ではバイオマス基準のチャー収率は大きい、プラスチック残渣が完全に分解、揮発する温度まで加熱するとプラスチック混合の影響が無視小になっていることがわかる。これらの影響は、バイオマスとプラスチックの熱分解温度の違いから説明することができる。バイオマス、PE、PS の熱分解温度はそれぞれ 354, 475, 427℃であり、PE、PS の融点は重合度により異なるがそれぞれ約 140,

240℃である。混合試料を昇温するとまずプラスチックが溶融してバイオマス試料表面を覆う状態になり、次にバイオマスが熱分解することにより生成したタールが溶融プラスチックに捕集されて部分的に溶解する。この状態の残渣は単独熱分解では揮発するはずのタールを含んでいるため、混合の影響によりチャー（+残渣）収率が増大する。その後プラスチックの熱分解温度に達するとプラスチック由来の成分はすべて分解、揮発し、それに伴って溶解していたバイオマスタールも揮発するため、チャー収率における混合の影響がなくなるものと考えられる。

次に、バイオマスを単独で熱分解したときのチャーと、混合試料中のプラスチックが完全に分解する温度まで昇温したときのチャーの元素分析値を表

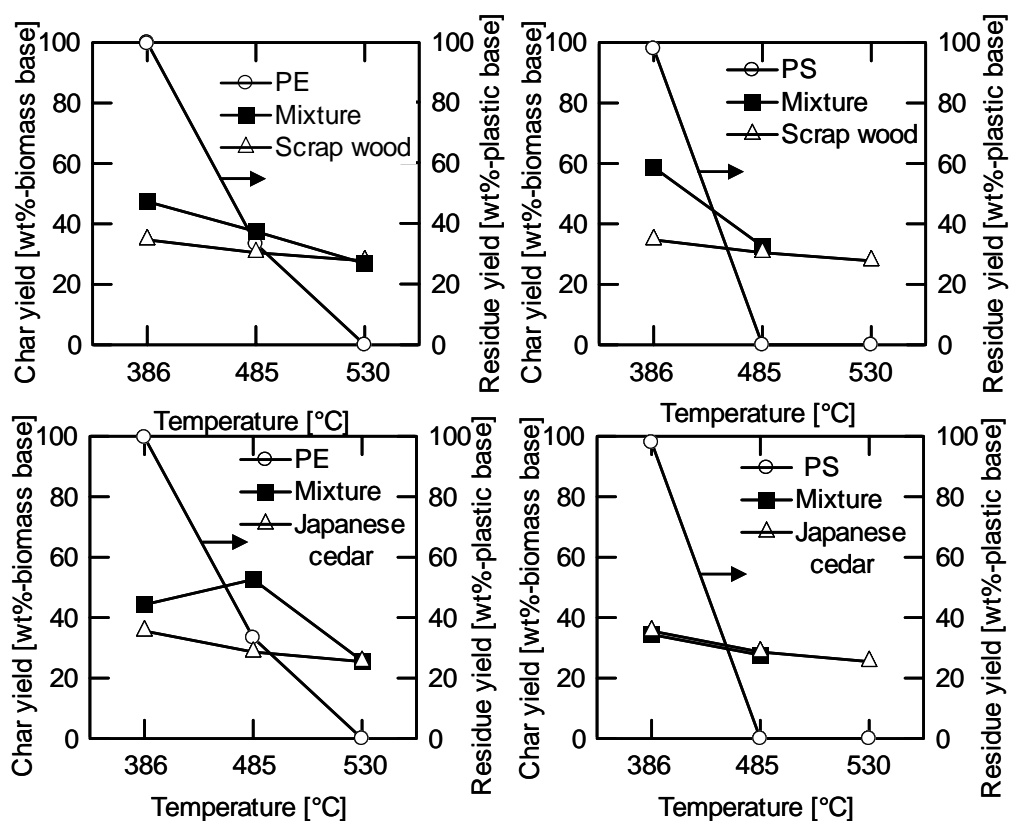


図 5.2 バイオマス，プラスチック，両者の混合試料の熱分解における残渣収率（バイオマス試料の d.a.f.基準）

5.2 に示す. プラスチックを混合することによるバイオマスチャーの元素組成への影響は無視小であることがわかる. これらの結果より, プラスチックの熱分解が完全に進行する 530℃まで昇温した場合は, プラスチックを混合することによる熱分解チャーの収率と組成への影響は無視できることがわかった. また, TGAを用いてPPとセルロースの混合物を熱分解したときに, 有意な影響が存在しないことが報告されている³⁾. 以上の結果から, 評価するための熱分解温度は 530℃以上であれば問題ないことがわかったので, 評価用二段反応器の下段熱分解最終温度は 600℃と決定した.

表 5.2 熱分解残渣の元素分析値

Sample	Pyrolysis temperature	Ultimate analysis (wt% d.a.f.)		
		C	H	O(diff.)
Japanese cedar	550℃	83.3	2.9	13.8
Japanese cedar + PE	550℃	84.2	3.1	12.7
Scrap wood	485℃	81.6	3.5	14.9
Scrap wood + PS	485℃	80.6	3.8	15.6

5.3.2 熱分解ガスの評価指標としての可能性の検討

一般に, プラスチックを混合して熱分解した場合に高温で同一空間, 同一時間内に各プラスチック及びその分解物が存在すると相互作用が発現し, 熱分解曲線および生成物収率に影響を及ぼすことが知られている^{4,5)}. これは, 分解性の高い高分子が他の分子にラジカルを供給し, 分解性の低い高分子の分解反応を促進するためである. 相互作用が顕著に存在する状況では組成推定の評価は難しい. これを解消するために, 本法では二段反応器を用いて下段反応器でゆっくり昇温させ熱分解によって生成する揮発分を直ちに上段反応器へ移動させそこで高温熱分解することで揮発分ラジカルが未反応物と接触する機会をなくしている.

このような装置で、PS、PE、PPの各プラスチックを単独で熱分解した場合のガス生成量を図 5.3 に示す。図より、各プラスチックの構造由来の特徴的なガスが生成していることがわかる。すなわち、PPからはプロピレンが、PEからはエチレンが多く生成しており、PSからは脂肪族の炭化水素はほぼ生成せずトルエン、スチレンのみが生成している。次に、各プラスチックを2種ずつ混合して熱分解した際に得られた生成ガス分布を図 5.4 に示す。実際に混合熱分解で得られた収率を左棒グラフ、単独熱分解で得られたガス収率を混合量に従って加算した値を右に示している。なお、芳香族化合物およびC₆以上の脂肪族化合物は沸点が常温以上であり蒸気圧の影響が大きく、ガス分析を用いた定量に用いるのは妥当ではないため除外している。実測値と計算値を比較すると、PSとPEあるいはPPを混合した場合にメタン、エチレン収率が増加しているものの、他の生成物分布への相互作用はほとんど無視小とみなせる。これより、提案した二段反応器を用いた分析法は相互作用をほとんど無視でき、着目ガスを適切に選定することで、プラスチック含有量の指標として利用可能なことがわかった。

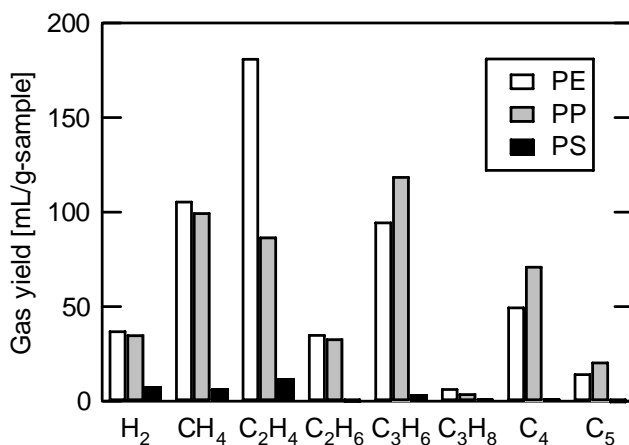


図 5.3 二段反応器を用いた各プラスチックの単独熱分解でのガス収率

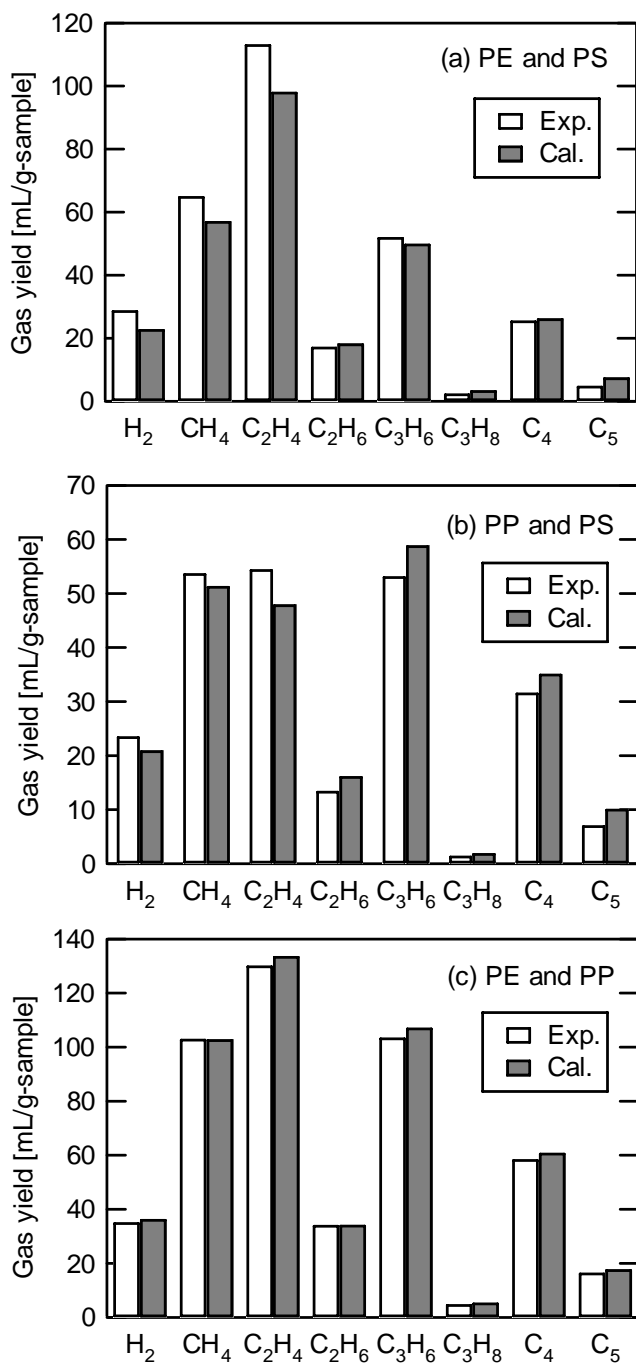


図 5.4 熱分解ガス収率におけるプラスチックの混合効果
(Exp.: 実際の混合熱分解, Cal.: 単独熱分解の足し合わせ)

5.3.3 混合廃棄物中のバイオマス含有量推定法の検討

以上の検討から、提案した二段熱分解装置でプラスチックを混合した際の熱分解ガス収率への影響は小さいことがわかった。そこで、次にバイオマス含有量がこの熱分解装置のガス分析で定量できるか否かを検討した。主要なプラスチックであるPE, PP, PSは酸素原子をほとんど含んでいないため、含酸素無機ガスは今回実験に用いた4種の試料ではバイオマスからのみ生成する。前節の実験と同じ条件でヒノキ, PE, PP, PSの混合試料の熱分解を行い、得られた生成ガスの収率を図5.5に示す。プラスチックを混合し、またバイオマスの熱分解量が増えた場合にCO生成量が大きく増加した。これは、ヒノキの充填量によって高温部での滞留時間が変化し、タールの熱分解が進行するためである。すなわち、雰囲気ガス流量が小さいためにバイオマスからの揮発成分に起因する流量変化が大きく、単独で熱分解した場合と混合物中のバイオマス量が微量であった場合とで差が現れたと考えられる。これよりCOはモニタリングガスとしては不適であることがわかった。一方、CO₂生成量にはほぼ変化はなく、ガス成分からの組成予測に適していることがわかる。反応器の高温部分は触媒が存在しないため700℃で数秒という滞留時間では水蒸気改質反応は進行せず、COからCO₂へシフトする量も無視小である。また、木質バイオマスの熱分解ではCO₂生成量はバイオマス種によらずほぼ一定であると報告されている⁶⁾。以上の結果から、二段熱分解装置を用いたバイオマス量の推定にCO₂生成量を採用することとした。

さて、本実験では酸素原子を含有しないプラスチックのみを用いているが、実際の廃棄物ではPET、可塑剤等の含酸素プラスチックが混在しており、その影響を検討する必要がある。一例として、S市容器包装プラスチック中の酸素含有量は10.6 wt% (d.b.)である⁷⁾。バイオマス中の酸素含有量および両者の排出量を考慮すると、混合廃棄物を熱分解した際に酸素含有プラスチックから生成するCO₂の影響は無視できると判断できる。よって、これらの混合による影響を考慮する必要はないと考えられる。

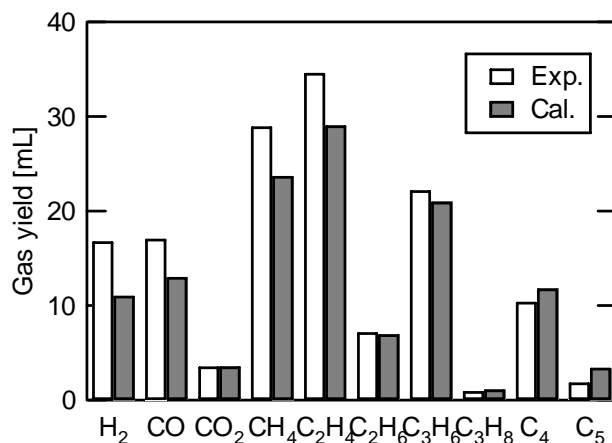


図 5.5 PE, PP, PS, ヒノキを混合して熱分解したときのガス収率
(Exp.: 実際の混合熱分解, Cal.: 単独熱分解の足し合わせ)

5.3.4 混合物中の各物質含有量の推定

これまで行った検討により, 本章で実施した条件下での熱分解では, バイオマス単独の場合とバイオマスとプラスチックを混合した場合でチャー収率およびその元素組成が変化しないこと, また含酸素無機ガスはバイオマスからのみ発生することから, CO₂の収率を用いて混合廃棄物中のバイオマス含有量を推定できることがわかった. また, プラスチックの熱分解によって生成するガス成分のうちメタン, エチレン以外のガス収率は試料を混合してもほとんど変化しないこと, ポリスチレンからは軽質炭化水素はほとんど発生しないことから, 生成ガスの収率の加成性から原料プラスチック組成が計算できると考えられる. そこで, 以下に示すように各プラスチック含有量を推測した. まず, CO₂生成量からバイオマスの含有量を計算し, 混合物の熱分解で得られた生成ガス分布からバイオマス由来の各ガス生成量を減ずる. ガス成分のうち収率の大きいエタン, プロピレン, C₄ガスを用いて誤差の2乗和が最小になるようなPE, PPの値を計算した. 熱分解に用いた混合試料の総

重量から推算したPE, PP, バイオマスの各重量を減ずることにより, PS重量を推算した. 以上の手順で推定した結果を表 5.3 に示す. 表より, 誤差約 1 割以内の精度で推算できていることがわかる. 廃棄物の平均的な組成であること, 燃烧や熱分解ガス化の処理プロセスの操作条件の幅から判断して, 提案した各物質含有量の推定法は十分有効な範囲にあると判断できる. また, 各試料量を推算した場合のガス収率を図 5.6 に示す. 以上より, 提案した二段熱分解装置を用いて混合廃棄物を 700°Cで熱分解し, その生成ガスを分析することのみによって簡便に各物質の含有量を推定できることがわかった.

表 5.3 混合物の熱分解に用いられた各試料の重量

		PE	PP	PS	Japanese cypress
Run1	Exp.	0.1092	0.0849	0.0511	0.0729
	Cal.	0.1037	0.0860	0.0462	0.0822
Run2	Exp.	0.0544	0.1080	0.0864	0.0662
	Cal.	0.0483	0.1210	0.0762	0.0696

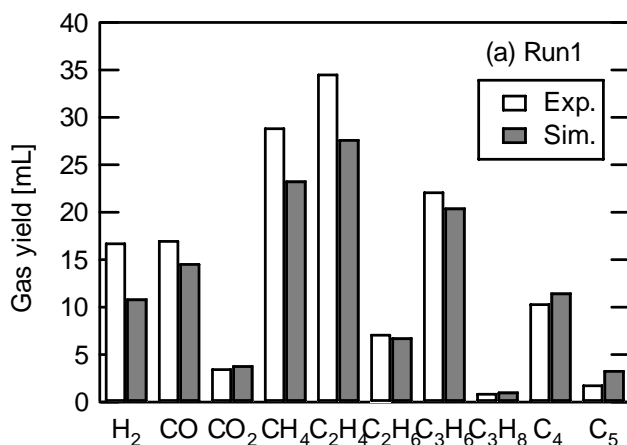


図 5.6 PE, PP, PS, ヒノキの混合熱分解での生成ガス分布と組成推定値による単独熱分解での生成ガス分布の足し合わせ (Exp.: 実際の混合熱分解, Sim.: 単独熱分解の足し合わせ)

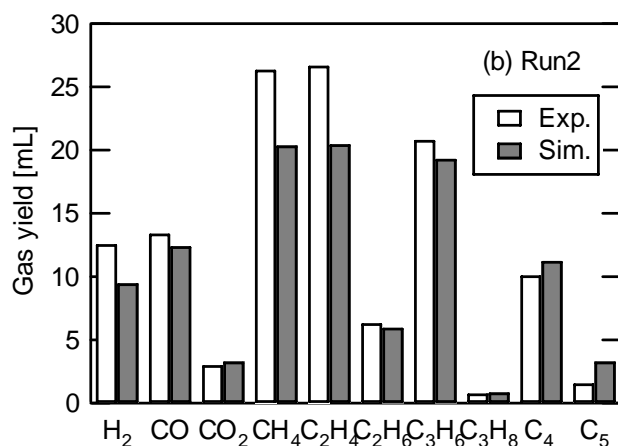


図 5.6 PE, PP, PS, ヒノキの混合熱分解での生成ガス分布と組成推定値による単独熱分解での生成ガス分布の足し合わせ (Exp.: 実際の混合熱分解, Sim.: 単独熱分解の足し合わせ) (続き)

5.3.5 混合廃棄物の元素組成の推測

次に混合廃棄物の組成の推定法を検討した。まずバイオマス単独の熱分解においては、原料バイオマスの組成と 386°C における熱分解チャーの組成は、縦軸に O/C、横軸に H/C を取った CHO ダイアグラム中では、バイオマスからセルロースが揮発したときの組成変化を表す脱セルロース線上に存在することがわかっている⁶⁾。この CHO ダイアグラムを利用した組成推定を考えるにあたり、図 5.7 に他の各種バイオマスや揮発成分とその熱分解チャーの組成を CHO ダイアグラムにプロットし比較した。コーヒー、リグニン等組成の大きく異なるものでは脱セルロース線から大きく外れているが、木質バイオマスおよびセルロース、竹についてはほぼ直線状に組成が存在しており、一般の廃棄物中のバイオマスへのダイアグラムの適用は妥当であると考えられる。

さて、先にも述べたように、有機物の発熱量はその元素組成と定量的な関

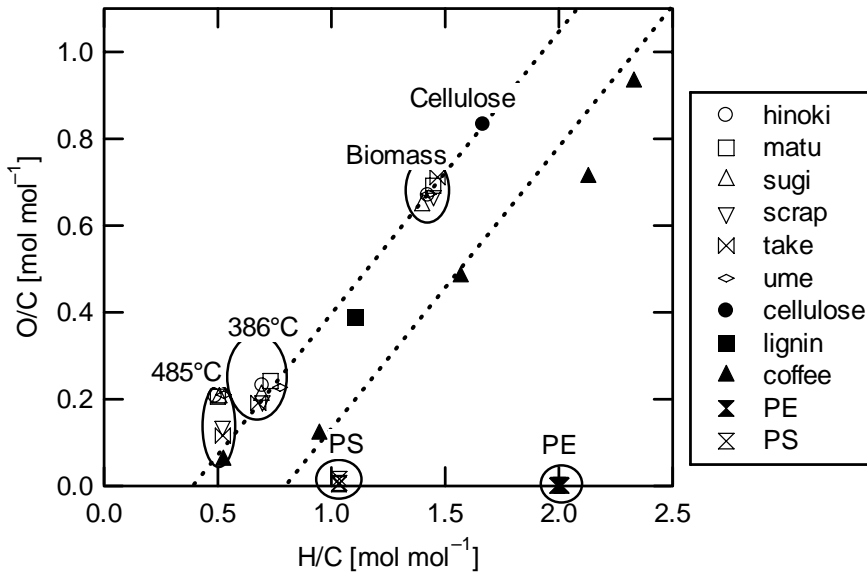


図 5.7 種々の試料の CHO 図

係にある．そこで，このダイアグラムをもとに，発熱量のデータから混合廃棄物中のバイオマスの組成を推測する手法を検討した．まず，分析としては熱量計を用いて混合廃棄物の総高位発熱量を測定する．一方，PE，PP，PSの高位発熱量はわかっているので，各プラスチックの高位発熱量にガス分析から決定した各プラスチック含有重量を乗じた値を計算し，これを混合物の総高位発熱量から減ずることでバイオマスの高位発熱量が算出できる．ここで，バイオマスの高位発熱量と炭素含有量の関係は

$$\text{高位発熱量 HHV [MJ/kg-biomass]} = 0.4571 \times \text{C [wt\%]} - 2.70 \quad (5.3)$$

で表される^{8,9)}．また，バイオマス中の元素組成は近似的に

$$\text{C [wt\%]} + \text{H [wt\%]} + \text{O [wt\%]} = 100 \quad (5.4)$$

で表されることから，CHO ダイアグラム中での H/C と O/C の関係が求められる．C，H，O を重量基準から mol 基準に変換し，高位発熱量をパラメータとしてこの推算式が表す直線を CHO ダイアグラムにプロットすると，図 5.8

に示すような傾きが負の直線が得られる。

今、バイオマスの組成は図 5.8 の破線で示す脱セルロース線上に存在し、かつ式(5.3)を満たすことから、原料バイオマスの組成は両直線の交点として与えられる。各プラスチックの組成は容易にわかるので、混合廃棄物の組成はバイオマスと各プラスチックの組成を表す点で囲まれる三角形の中に存在することになる。以上より、発熱量のデータを CHO ダイアグラムを用いることで混合廃棄物中の組成を推算することが可能であることがわかった。また、このダイアグラムを用いると脱セルロース線からバイオマスの 500℃程度までの熱分解チャーの元素組成がわかること、これをもとに混合物の熱分解に伴う組成変化も追跡できる。

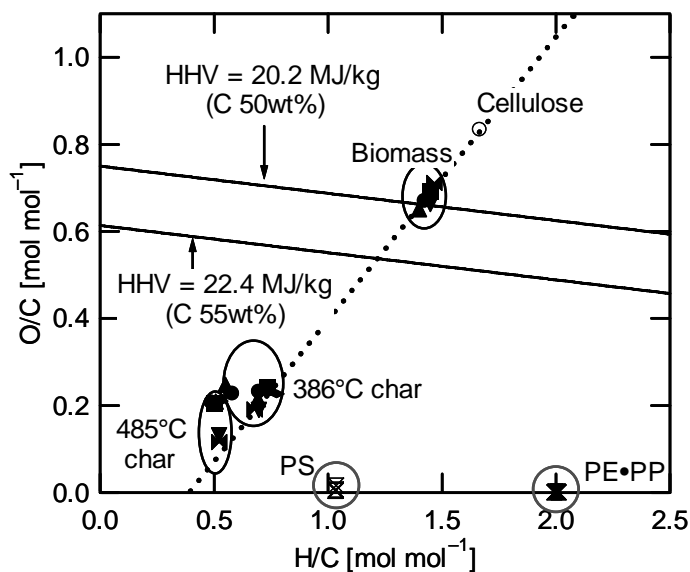


図 5.8 提案された混合物中の平均組成評価ダイアグラム

5.4 結言

有機系混合廃棄物からエネルギー回収などを安定して実施するために必要

不可欠な原料組成の推定法を検討した。まず、バイオマス、各種プラスチックが相互作用しない条件での分析を保証するために、二段熱分解装置を用いることを提案し、その操作条件を明らかにした。次に、この装置による熱分解ガス分析と混合物の発熱量から各含有量、組成を推定する方法を検討し、図 5.9 に示す手順を確立した。まず、二段熱分解装置を用いて 700℃で熱分解する際に生成するエタン、プロピレン、C₄およびCO₂の各ガス成分を分析することによって、混合物中の各試料含有量の推定を行う。次に、混合物の総高位発熱量を熱量計によって測定し、推定した各プラスチックの含有量にその高位発熱量を乗じた値を減ずることによってバイオマスの高位発熱量を求める。このバイオマスの高位発熱量を示す直線をCHOダイアグラム上に描き、バイオマスの脱セルロース線との交点から混合物中のバイオマスの元素組成を推定する。これより、混合廃棄物全体の元素組成も推算することができる。この方法は、単に廃棄物原料組成の推定にとどまらず、プロセス運転条件に対応して大きく変化する廃棄物組成を制御するために、組成既知の廃棄物を添加し組成調整を行うという操作のための評価法ともなり、非常に有用な手法と考えられる。

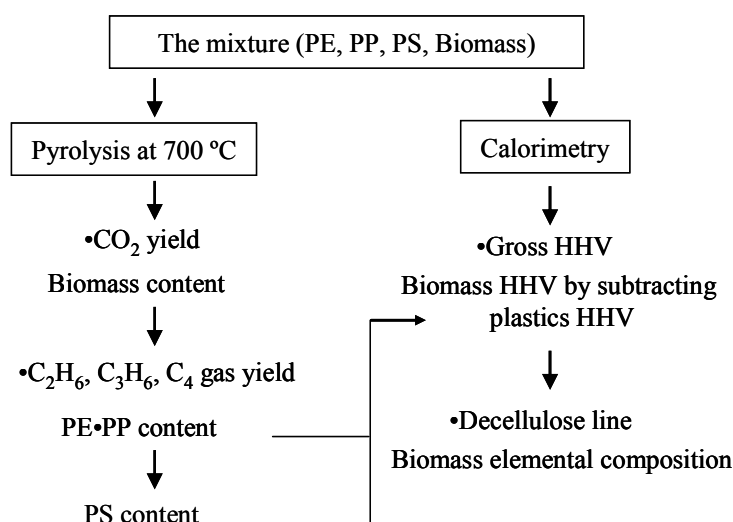


図 5.9 混合廃棄物の組成推定フロー図

文献

- 1) 環境省, 循環型社会白書, p.81, ギョウセイ (2006).
- 2) Seki, K., S. Kitahashi, M. Hanno, K. Nemoto and Y. Hara, *Proc. of the 9th Annual Conference of Japan Society of Waste Management Experts*, 7–9 (1998).
- 3) Sharypov, V. I., N. Marin, N. G. Beregovtsova, S. V. Baryshnikov, B. N. Kuznetsov, V. L. Cebolla and J. V. Weber, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **64**, 15–28 (2002).
- 4) Williams, E. A. and P. T. Williams, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **70**, 9–20 (1997).
- 5) Murata, K. and M. Akimoto, *J. Chem. Soc. Jpn.*, **6**, 774–781 (1979).
- 6) 長谷川功, 藤沢秀忠, 砂川賢司, 前一廣, *日本エネルギー学会誌*, **84**, 46–52 (2005).
- 7) 平成17年度エネルギー使用合理化社会基盤材料関連技術等開発費補助事業 試験研究成果報告書 補助事業名: 事前炭化式ガス化熔融炉プロセスの開発, p.100, 新日本製鐵株式会社 (2006).
- 8) Klass, D. L., *Biomass for renewable Energy, Fuels, and Chemicals*, Academic Press, San Diego, p. 77 (1998).
- 9) Thipkhunthoda, P., V. Meeyoob, P. Rangsunvigit, B. Kitiyanana, K. Siemanonda and T. Rirksomboon, *Fuel*, **84**, 849–857 (2005).

総括

大量消費型社会からの転換期を迎えている現在、その端緒として廃棄物を有価なエネルギー資源ととらえ有効利用していくための高効率な転換法を確立することが緊急の課題である。これを実現する有力な手段として熱分解技術が挙げられる。しかしながら、タールの発生抑制、炭化収率の増加、高カロリーガスへの高効率転換などを実現するには、熱分解時の反応を的確に制御できる合理的な方法の開発が不可欠である。

有機化合物の熱分解は、初期熱分解と揮発分の二次的気相反応からなる。この二つの過程それぞれを巧みに制御していくことがポイントとなる。本論文ではこの観点から、前半部では、バイオマスの初期熱分解における官能基の分解反応を金属との相互作用によって制御する方法を提案するとともに、実際の廃棄物で問題となるプラスチック、バイオマス混合物の初期熱分解挙動およびその生成物を操作する手法を検討した。一方、後半では、熱分解操作法によって揮発物の二次的気相反応を制御する手法を提案し、その有効性を検証した。以下に各章で得られた結果をまとめる。

まず第 1 章では、初期熱分解反応を制御する方法として、バイオマスに NaOH を添加して熱分解する方法を提案した。NaOH とセルロースの OH 基との相互作用によって初期熱分解反応は大きく変化し、タール生成がほぼ完全に抑制されることを見出した。このとき、チャー収率が未処理試料の 1.6 倍に増加することが示された。これは、200℃の低温で NaOH の存在によってバイオマス中の OH 基の脱水架橋化が進行するためであることを明らかにした。また、この架橋の程度を定量的に評価する架橋度の指標を導入し、架橋度と 500℃でのチャー収率との間に良好な線形関係があることを明らかにした。以上、NaOH を添加するという非常に簡単な操作でバイオマスの初期熱分解反応を制御し、タールの発生を大幅に抑制できる方法の有用性を示し

た。

第2章では、第1章での金属とバイオマスの相互作用によりタールを大幅に抑制できるという効果を、低品位なバイオマス、廃酸、廃熱からの有用物質の回収へと展開し、バイオマスと製鉄所で排出されている塩化鉄水溶液を用いて高活性な鉄／炭素複合材を製造する新規な方法を提案した。バイオマスに FeCl_2 を含浸して熱分解することにより、熱分解中のバイオマスからのタールの揮発が抑制され、バイオマスのみの熱分解と比較して高収率で炭素を回収できることを示した。また、 600°C 程度までの熱分解で FeCl_2 は Fe に還元され炭素中に高分散していることも見出した。このように炭素と Fe の複合体は転炉の原料源として十分利用できることを確認した。一方、作成した炭素材は高分散した鉄および酸化鉄の触媒作用によって、高い水蒸気ガス化反応性が示され、水素製造のためのガス化材料としても利用することができることを明らかにした。以上より、提案した熱分解法は低品位なバイオマスと廃鉄溶液、廃熱から還元鉄、水素、 CO を製造することができるコプロダクション中間体を製造するプロセスの可能性が示された。

第3章では、廃棄物の熱分解を考えた場合に考慮すべき項目として挙げられるプラスチック混合物の熱分解時における各成分の相互作用について検討した。高圧回分式および低圧半回分式反応器を用いてプラスチック混合物の熱分解を実施し、 450°C の高圧熱分解において元来反応性の悪い PE が、 PP 、 PS を添加することで分解が促進されることを見出した。これは、 PP 、 PS から生成したラジカルが高圧液相中の PE の C-C 結合を開裂させたことによる。これらの結果から、適切なプラスチックの添加と圧力操作で、プラスチック分解物を液相で維持することで、プラスチック間の相互作用を発現させて混合プラスチックからの有用成分を効率的に回収する手法の可能性が示唆された。

第4章では、揮発物の二次的気相反応を制御することでタール生成を抑制し高カロリーガスを得る方法について検討した。対象としては実機開発が実施されている気固向流接触方式のシャフト型熱分解炉を想定し、その最適操作法について検討した。まず、二次的気相反応とシャフト炉の操作条件の関

係を明らかにするために、シャフト炉の特徴的な温度分布を模した二段反応器を製作しバイオマスとプラスチックから生成する揮発成分の気相での反応挙動を検討した。その結果、シャフト炉の持つ温度分布、すなわち向流接触による気相と固相の温度分布の相違によってタール生成量が抑制されることが確かめられ、提案した操作法の有用性が示された。この実測データをもとに二次的気相反応モデルを策定し、速度解析から各反応速度定数を求めた。

次に、決定した各速度パラメータを用いて、実シャフト炉の装置条件下でのシミュレーションを行った結果、冷ガス効率の高い運転には気相温度が最も大きな影響を及ぼすことを明らかにすると同時に最適な操作条件を提示した。加えて、本プロセスでは原料の流動化を行わない固定床であることから原料を破碎せずに供給することが可能であり、破碎コストがかからない。以上、提案したプロセスは高い熱およびエネルギー効率を持ち、廃棄物処理に適していることが示された。

第4章までは、熱分解反応を制御する新しい試みについて検討してきたが、実際に廃棄物から安定してエネルギー回収するための必要条件として原料組成の安定化を図ることが重要である。第5章では、これを実施するために不可欠な原料組成の推定法を検討した。二段熱分解装置によって、バイオマス、プラスチック混合物の熱分解を種々の条件で実施し、ガス分析と混合物の発熱量から各含有量、組成を推定する方法を確立した。また、バイオマスの高位発熱量を表現する直線を CHO ダイアグラム上に描くことで、バイオマスの脱セルロース線との交点から混合物中のバイオマスの元素組成を推定する手法も開発した。以上の推定法を組み合わせることによって、混合廃棄物全体の元素組成も推算することを可能とした。さらに、提案した推定法を用いることで、原料組成が大きく変動する際に、組成既知の廃棄物の添加量の算出などプロセスの安定操業にも利用できるなど、有用な評価法であることが示された。

以上、本論文では廃棄物からのエネルギー回収を目的に、バイオマスおよびプラスチックを熱分解した際の生成物分布を初期熱分解、二次的気相反応の両面から操作する手法について検討した。バイオマス、プラスチックの初

期熱分解でキーポイントとなるのは、初期熱分解過程では固体の物理・化学構造変化、二次的気相反応過程ではラジカル生成速度で、これらの状態によって生成物分布に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。本研究で得られた知見は、熱分解による廃棄物からのエネルギー回収において有効な反応設計論理を提示できたものと考えている。今後、さらに詳細な速度論的な研究を進めることで、バイオマス、プラスチック廃棄物を処理する対象から積極的にエネルギーを生み出す対象へと変革する静脈側システムへと発展していくことを期待するものである。

謝辞

本論文は、京都大学大学院工学研究科化学工学専攻環境プロセス工学研究室で平成15年から平成20年までの5年間に渡って行った研究の成果をまとめたものです。この間に、数多くの方々のご支援を賜りました。ここに、お世話になった方々への感謝の意を述べさせていただきます。

学部4回生で研究室に配属されてからの6年間、環境プロセス工学講座教授の前一廣先生にはお忙しい中研究について議論していただき、また論文の書き方や学会発表の仕方などの具体的なノウハウについても教えていただきました。そして、研究者としてあるべき姿勢を学ぶことができました。ここに深く感謝の意を表します。

反応工学分野教授の三浦孝一先生には、国際会議参加の際にお世話になり、また本研究に対して大変有意義なご助言を賜りました。ここに深くお礼を申し上げます。

分離工学分野教授の田門肇先生には、本論文をまとめるにあたって大変有益なご助言を賜りました。ここに深くお礼を申し上げます。

環境プロセス工学講座の牧泰輔准教授には、研究を進める上で相談に乗っていただき、特に第4章の反応モデルに関して、多大なご指導を賜りました。深くお礼を申し上げます。長谷川功助教には、研究・実験全般に渡ってご指導を賜り、議論をしていただきました。深くお礼を申し上げます。青木宣明助教には、最も身近な先輩として、研究者としてだけでなく多方面で成長するための本質的なご助言を賜りました。深くお礼を申し上げます。反応工学分野の河瀬元明准教授、蘆田隆一助教、環境安全工学分野の中川浩行助教には、分析機器のご使用を許可いただき、研究を進める上で多大なご支援を賜りました。深くお礼を申し上げます。

新産業創造研究機構の大隈修様には、研究に関するより深い知識を頂き、厚くお礼申し上げます。

環境プロセス工学講座の岡野晴子秘書には、事務手続きでいつでも快くご支援いただいたことに感謝いたします。

研究室生活を支え、大変充実したものにしていただいた環境プロセス工学講座の学生の皆様に感謝いたします。とくに、各研究において多大なご支援をいただいた藤沢秀忠，久保和功，中西文人，藤本公介各氏に深く感謝いたします。

最後になりましたが，博士課程進学を許していただき，いつも暖かく見守っていただいた両親に対し感謝の念に堪えません。

本論文に関する著者の発表論文

- 1) Ohmukai, Y., K. Fujimoto, I. Hasegawa, S. Hayashi and K. Mae, “Structure-Controlled Pyrolysis of biomass with Sodium Hydroxide for Suppression of Tar Formation,” *J. Chem. Eng. Jpn.*, In press. ・ ・ 第 1 章に相当
- 2) Ohmukai, Y., I. Hasegawa, H. Fujisawa, O. Okuma and K. Mae, “Production of an Iron-loaded Carbonaceous Material through Pyrolyzing Biomass Impregnated with FeCl_2 ,” *Fuel*, In press. ・ ・ ・ ・ ・ 第 2 章に相当
- 3) Ohmukai, Y., I. Hasegawa and K. Mae, “Pyrolysis of the Mixture of Biomass and Plastics in Countercurrent Flow Reactor Part I: Experimental Analysis and Modeling of Kinetics, *Fuel*, Accepted. ・ ・ ・ ・ ・ 第 4 章に相当
- 4) Ohmukai, Y., I. Hasegawa and K. Mae, “Pyrolysis of the Mixture of Biomass and Plastics in Countercurrent Flow Reactor Part II: an Evaluation of Operating Conditions through Simulation,” *Fuel*, Submitted., ・ ・ 第 4 章に相当
- 5) 大向吉景, 中西文人, 長谷川功, 前一廣, “熱分解分析及び熱量分析を組み合わせたバイオマス・プラスチック混合廃棄物の新組成推定法,” *日本エネルギー学会誌*, Submitted. ・ ・ ・ ・ ・ 第 5 章に相当

国際会議

- 1) Fujimoto, K., Y. Ohmukai, I. Hasegawa and K. Mae, "Control of Decomposition Reaction of Biomass by Adding Various Inorganic Compounds," *Proceedings of Gordon Research Conferences Hydrocarbon Resources*, Ventura, USA (2007). 第1章に相当
- 2) Fujimoto, K., Y. Ohmukai, S. Hayashi, I. Hasegawa and K. Mae, "Effect of Metallic Compounds Addition on the Decrease in Tar Yield during Pyrolysis of Biomass," *Proceedings of 2007 AIChE annual meeting*, Paper No.404e, Salt Lake City, USA (2007). 第1章に相当
- 3) Ohmukai, Y., H. Fujisawa, I. Hasegawa and K. Mae, "Production of Reactive Carbon Rich Material for Gasification of Biomass by FeCl_2 impregnation," *Proceedings of the 232nd ACS National Meeting*, Paper No. FUEL 229, San Francisco, USA (2006). 第2章に相当
- 4) Ohmukai, Y., H. Fujisawa, I. Hasegawa and K. Mae, "Effective Pretreatment Method for Gasification of Biomass by Waste FeCl_2 Impregnation," *Proceedings of Renewable Energy 2006*, Paper No. P-B-22, Chiba, Japan (2006). 第2章に相当
- 5) Ohmukai, Y., K. Kubo, I. Hasegawa and K. Mae, "Change in Interaction by Pressure during the Pyrolysis of Plastics Mixture," *Proceedings of the 3rd International Symposium on Feedstock Recycling of Plastics*, 247–253, Karlsruhe, Germany (2005). (査読付) 第3章に相当
- 6) Ohmukai, Y., I. Hasegawa and K. Mae, "Control of Product Distribution by Temperature Profiles of Gas and Solid Phases during Pyrolysis of Wastes under

Countercurrent Flow,” *Proceedings of Gordon Research Conferences Hydrocarbon Resources*, Ventura, USA (2007). 第4章に相当

- 7) Ohmukai, Y., I. Hasegawa and K. Mae, “Reduction in Tar Yield by Temperature Profiles of Gas and Solid Phases during Pyrolysis of Wastes under Countercurrent Flow,” *Proceedings of 2007 AIChE annual meeting*, Paper No.513o, Salt Lake City, USA (2007). 第4章に相当
- 8) Hasegawa, I., F. Nakanishi, Y. Ohmukai and K. Mae, “Estimation of Content and Composition of Municipal Solid Waste,” *Proceedings of the 3rd International Symposium on Feedstock Recycling of Plastics*, 35–42, Karlsruhe, Germany (2005). (査読付) 第5章に相当

